

## 二、单元教学设计

### (第一章 绪论)

单元名称	第1章 绪论	课时	2
教学目标和要求	1.了解仪器分析的特点和任务。 2.了解仪器分析方法。 3.掌握分析仪器的组成。 4.掌握分析仪器的主要性能参数。 5.了解分析仪器的发展趋势。 6.分析质量控制和分析质量保证。 7.引发学生思考现代仪器分析技术在生态文明建设中发挥的重要作用。		
教学重点难点	重点： 1. 分析仪器的组成。 2. 分析仪器的主要性能参数。 难点： 1. 分析仪器的主要性能参数。 2. 分析仪器的主要分类及应用。		
教学方式、方法和手段	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
教学资源	1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
学生自主学习设计	1. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 2. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 3. 小组合作评价。		

## 第一节 仪器分析的特点和任务

### 一、仪器分析和化学分析

1、化学分析定义：以化学反应为基础建立起来的分析方法。

2、仪器分析定义：以物质的物理或物理化学性质为基础，探求这些性质在分析过程中所产生分析信号与被分析物质组成的内在关系和规律，进而对其进行定性、定量、以及形态和结构分析的一类测定方法

### 3、两者的区别

- ① 检测能力
- ② 样品的需求量
- ③ 分析效率
- ④ 使用的广泛性
- ⑤ 精确度

### 二、仪器分析的特点

与化学分析相比，仪器分析具有取样量少、测定快速、灵敏、准确和自动化程度高的显著特点，常用来测定相对含量低于 1% 的微、痕量组分，是分析化学的主要发展方向。

### 三、仪器分析的任务

- 1、定性分析
- 2、定量分析
- 3、结构分析

## 第二节 仪器分析方法简介

根据测量原理和信号特点，仪器分析方法大致分为以下四大类。

### 1、光学分析法

以电磁辐射为测量信号的分析方法，包括光谱法和非光谱法。

{ 光谱法：依据物质对电磁辐射的吸收、发射或拉曼散射  
非光谱法：电磁波作用物质之后，引起反射、折射、衍射等基本性质的变化 }

### 2、电化学分析法

依据物质在溶液中的电化学性质而建立的分析方法。

教学过程  
设计

### 3、色谱法

以物质在两相间（流动相和固定相）中分配比的差异而进行分离和分析。

### 4、其它仪器分析方法

包括质谱法、热分析法、放射分析等。

## 第三节 分析仪器的组成

1、信号发生器：使样品产生分析信号，它可以是样品本身，如分析天平的信号为样品的质量，酸度计的信号就是溶液中的氢离子活度，而分光光度计的信号发生器包括样品、入射光源和单色器等。

2、检测器。将某种类型的信号转变为可测定的信号。如光电倍增管将光信号变换成便于测定的电流信号，离子选择性膜电极则将离子的活度转换为电位信号等。

3、信号处理器。将微弱电信号通过电子线路加以放大、微分、积分或指数增加，使之便于读出或记录。

4、读出装置。将信号处理器放大的信号显示出来，它可以是表针、记录仪、打印机、数显、示波器或计算机显示器。

## 第四节 分析仪器的主要性能参数

### 一、标准曲线

#### 1、标准曲线及其线性范围

标准曲线是被测物质的浓度或含量与仪器响应信号的关系曲线。

线性范围：标准曲线的直线部分所对应的被测物质浓度（或含量）的范围

#### 2、标准曲线的绘制

依据标准系列的浓度（或含量）和其相应的响应信号测量值来绘制。

通“一元线性回归法”的数据统计方法来绘出  $y$  与  $x$  的关系式：

$$y=a+bx$$

式中  $b$  为回归系数也即回归直线的斜率， $a$  为截距。

#### 3、相关系数 $r$

用来表征被测物质浓度  $x$  与其响应信号值  $y$  之间线性关系好坏程度的一个

统计参数： $0 < |r| < 1$ 。|r|越接近 1，则 y 与 x 之间的线性关系就越好。

二、灵敏度：物质单位浓度或单位质量的变化引起响应信号值变化的程度。

$$S = \frac{dx}{dc} \text{ 或 } S = \frac{dx}{dm}$$

灵敏度 S 实际上就标准曲线的斜率，S 值越大，方法的灵敏度越高。

三、精密度：使用同一方法，对同一试样进行多次测定所得测定结果的一致程度。

精密度常用标准偏差(s)或相对标准偏差( $s_r$ )表示：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

四、准确度：试样含量的测定值与试样含量的真实值相符合的程度。

$$E_r = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

五、检出限：某方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度或最小质量。

$$\text{检出线: } D = \frac{x_L - \bar{x}_b}{s} = \frac{3s_b}{s}$$

$s_b$  空白信号的标准偏差

S—灵敏度

检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标，是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。

### 课程思政教学设计

从仪器分析的发展史入手，了解仪器分析技术的改革与创新，找出攻克技术难题的方法，养成良好的人文素养；同时通过典型的环境污染事故分析，引发学生思考现代仪器分析技术在生态文明建设中发挥的重要作用。

(此页不够可加页)

## (第二章 分子吸光分析法)

单元名称	第 2 章 分子吸光分析法	课 时	6
<b>教学目标 和要求</b>	1.掌握光谱分析法基础知识。 2.掌握紫外-可见光吸收光谱的基本概念及基本理论。 3.掌握紫外-可见光分光光度计的组成及使用方法。 4.掌握紫外-可见吸收光谱法的应用。 5.了解红外吸收光谱法。 6.培养学生服务于地方生态文明建设的使命担当。		
<b>教学 重点难点</b>	<b>重点：</b> 1.紫外-可见光吸收光谱的基本概念及基本理论。 2.紫外-可见光分光光度计的组成及使用方法。 3.紫外-可见吸收光谱法的应用。 <b>难点：</b> 1.紫外-可见光吸收光谱的基本理论。 2.紫外-可见吸收光谱法的应用。		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
<b>教学资源</b>	1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
<b>学生自主 学习设计</b>	4. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 5. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 6. 小组合作评价。		

教学过程  
设计

### 第一节 光谱分析法导论

光谱分析：基于物质对不同波长光的吸收、发射等现象而建立起来的一类光学分析法称为光谱分析。

光谱：描述物质吸收或发射光的特征，可给出物质的组成、含量以及有关分子、原子聚集态结构的信息.由原子的吸收或发射所形成的光谱称为原子光谱，原子光谱是线光谱.由分子的吸光或发光所形成的光谱称为分子光谱，分子光谱是带状光谱。

#### 一、分子能级

分子能级指的是分子内部各种运动状态所形成的能级结构（不同的能级对应不同的能量状态）。分子内部的运动有电子运动、分子振动（分子内原子在平衡位置进行的周期性来回运动）和分子转动（整个分子绕坐标轴进行的转动，每个原子都有相同的角位移）。因此分子跃迁产生光谱过程中涉及电子能级  $E_e$ 、振动能级  $E_v$  和转动能级  $E_r$  三种能级能量的改变，它们都是量子化的。因此：

$$\Delta E_{\text{总}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

$E_e$  是分子的电子能，相邻价电子的能级间距  $\Delta E_e$  为  $1\text{eV} \sim 20\text{eV}$ ，可给出物质的化学性质等信息；

$E_v$  为分子的振动能，相邻两个振动能级相距  $0.025\text{eV} \sim 1\text{eV}$ ，可给出价键特性等结构信息；

$E_r$  是分子的转动能，相邻两个转动能级的间距  $\Delta E_r$  为  $0.004\text{eV} \sim 0.025\text{eV}$ ，可给出分子大小、键长等特性信息。

分子吸收红外光线,能引起分子的振动能级和转动能级的跃迁，得到的光谱为振动-转动光谱或红外光谱；

分子吸收紫外或可见光，能引起电子能级的跃迁，所产生的光谱称为紫外-可见光谱或分子电子光谱。

当分子发生电子能级的跃迁时，必定伴随着振动能级和转动能级的跃迁，而这许许多多的振动能级和转动能级的跃迁是叠加在电子跃迁之上的，所以，紫外-可见光光谱是带状光谱。

分子吸收外界能量具有量子化的特征，即分子吸收的能量等于两个能级的能量之差。

## 二、光的性质

光是一种电磁波，具有波粒二重性和单色性。光的单色性是描述光纯度的参数，常用光谱线的半宽度来表示。激光的半宽度达  $10^{-7}$  nm 数量级，单色光的纯度很高，这样的单色光在光谱分析中称为锐线光。

## 第二节 紫外-可见吸收光谱

### 一、紫外-可见吸收曲线

1、吸收曲线：每一种物质对不同波长光的吸收程度是不同的。如果我们让各种不同波长的光分别通过被测物质，分别测定物质对不同波长光的吸收程度。以波长为横坐标，吸收程度为纵坐标作图所得曲线。

### 2、吸收峰和最大吸收波长 $\lambda_{\max}$

吸收曲线表明了某种物质对不同波长光的吸收能力分布。曲线上的各个峰叫吸收峰。峰越高，表示物质对相应波长的光的吸收程度越大。其中最高的那个峰叫最大吸收峰，它的最高点所对应的波长叫最大吸收波长，用 $\lambda_{\max}$ 表示。

### 3、物质的吸收曲线和最大吸收波长的特点

- 1) 不同的物质，吸收曲线的形状不同，最大吸收波长不同。
- 2) 对同一物质，其浓度不同时，吸收曲线形状和最大吸收波长不变，只是吸收程度要发生变化，表现在曲线上就是曲线的高低发生变化。

### 二、有机化合物分子的电子跃迁

分子轨道理论认为分子中的价电子属于整个分子，并按能量最低原理、泡利原理、洪特规则来处理分子中电子排布。

分子轨道能量的次序是：反键轨道 > 非键轨道 > 成键轨道，所以，电子总是先填充能量低的成键轨道。

图 2.4 定性地表示了几种分子轨道能量的相对大小。

由于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 跃迁时需要的能量大，产生这三种跃迁所吸收的光波长小于 200 nm，一般在 150 nm 附近的真空紫外区，该波长段已经超

出了紫外分光光度计的工作范围，对它的紫外光谱研究较少。

饱和烃可发生这类跃迁，如

甲烷 C-H  $\sigma \rightarrow \sigma^*$   $\lambda_{\max} = 125 \text{ nm}$

乙烷 C-C  $\sigma \rightarrow \sigma^*$   $\lambda_{\max} = 135 \text{ nm}$

在 200~1000 nm 无吸收带,常作为溶剂（如环己烷、己烷、庚烷等）在紫外吸收光谱分析中使用。产生有机化合物分子光谱的电子跃迁形式有  $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和  $n \rightarrow \pi^*$ 三种，他们与分子的结构有关，也与分子中所存在的生色团有关。

a、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁主要发生在真空紫外区。

b、 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收的波长较长，孤立的 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁一般在 200nm 左右

c、 $n \rightarrow \pi^*$  跃迁一般在近紫外区（200—400 nm），吸光强度较小

d、 $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁吸收波长仍然在 150—250 nm 范围，因此在紫外区不易观察到这类跃迁。

在以上几种跃迁中，只有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和  $n \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁的能量小，相应波长出现在近紫外区甚至可见光区，且对光的吸收强烈，是我们研究的重点。

### 三、一些基本概念

1、生色团：有机物中含有  $n \rightarrow \pi^*$  或 $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁且能产生紫外或可见吸收的基团；

2、助色团

助色团（auxochromes）是与生色团或饱和烃相连且能使吸收峰向长波方向移动，并使吸收强度增加的原子或原子团，如苯的吸收峰在 254nm 处，苯环上连有助色团-OH 时，苯酚的吸收峰为 270nm，吸收强度也有增加。

3、红移与蓝移（紫移）

某些有机化合物经取代反应引入含有未共享电子对的基团之后，吸收峰的波长将向长波方向移动，这种效应称为红移效应。

在某些生色团如羰基的碳原子一端引入一些取代基之后，吸收峰的波长会向短波方向移动，这种效应称为蓝移（紫移）效应。如-R，-OCOR 等。

4、溶剂效应

改变溶剂的极性，会引起吸收带形状的变化。改变溶剂的极性，还会使

吸收带的最大吸收波长发生变化。这种作用称为溶剂效应 (solvent effect)。

下表为溶剂对丙酮紫外吸收光谱的影响。

	正己烷	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
$\pi \rightarrow \pi^*$	230	238	237	243
$n \rightarrow \pi^*$	329	315	309	305

在溶解度容许范围内, 应选择使用极性较小的溶剂。

### 第三节 紫外-可见分光光度计

紫外-可见光分子吸收光谱测定所用的仪器是紫外-可见分光光度计, 其测定波长范围为 200~1000nm。

主要有光源、单色器、吸收池、检测器和信号显示器五部分。

#### 1、光源

理想的光源必须满足:

- ① 使用波长范围内有足够的辐射强度和良好的稳定性;
- ② 辐射光是连续的, 其强度不随波长的变化而发生明显的变化. 应配备

有性能良好的稳压电源。

紫外光源是氢灯或氘灯, 波长范围为 160~375nm. 氘灯的辐射强度比氢灯大 4 倍左右。

常用的可见光源为钨灯或碘钨灯, 使用的波长范围为 350~1000nm, 碘钨灯因寿命长、强度大。

#### 2、单色器

单色器是仪器的核心部件, 其性能直接影响光谱带通和测定的灵敏度、选择性和工作曲线的线性范围。

单色器通常有色散元件、狭缝和透镜系统组成, 常用的色散元件有棱镜和光栅. 光栅可在整个波长区提供良好的均匀一致的分辨能力, 成本低, 便于保存. 商品仪器多选用光栅。

#### 3、吸收池

可见光区使用玻璃吸收池, 在紫外区使用石英吸收池。

吸收池也叫比色皿, 其厚度有 0.5 cm、1 cm、2 cm、3 cm 等。

#### 4、检测器

检测器是将光学信号转变为电学信号的装置，常用的检测器是光电倍增管（PMT）、光电二极管阵列检测器（PDA）是近年来发展的新型检测器。PDA 的最大优点是信噪比（S/N）高，扫描速度快，扫描 190~900nm 波段一般不超过 2 秒钟，而 PMT 至少需要半分钟。

#### 5、信号显示器

许多紫外可见分光光度计如国产 TU-1800SPC 等型号的仪器都配置有工作站和激光打印机，测定信号的记录、处理、显示、打印和其他操作都可以通过工作站的计算机软件系统进行控制，工作较为方便。

### 第四节 紫外—可见吸收光谱法的应用

物质的紫外吸收光谱基本上是其分子中生色团及助色团的特征，而不是整个分子的特征.如果物质组成的变化不影响生色团和助色团，就不会显著地影响其吸收光谱，例如甲苯和乙苯具有相同的紫外吸收光谱。

单根据紫外光谱不能完全决定物质的分子结构，还必须与红外吸收光谱、核磁共振波谱、质谱以及其它化学、物理方法共同配合才能得出可靠的结论。

#### 一、吸光度的概念

当强度为  $I_0$  的一定波长的单色光束通过装有均匀待测物的溶液介质时，该光束有一部分被吸收  $I_a$ ，有一部分被反射  $I_r$ ，余下的则通过待测物的溶液  $I_t$ ，即有：

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

- ❖ 如果吸收介质是溶液（测定中一般是溶液），式中反射光强度主要与器皿的性质及溶液的性质有关，在相同的测定条件下，这些因素是固定不变的，并且反射光强度一般很小。所以可忽略不记，这样： $I_0 = I_a + I_t$
- ❖ 即：一束平行单色光通过透明的吸收介质后，入射光被分成了吸收光和透过光。
- ❖ 待测物的溶液对此波长的光的吸收程度可以用透光率  $T$  和 吸光度  $A$  来表示。
- ❖ 透光率——透光率表示透过光强度与入射光强度的比值，用  $T$  来表示，

计算式为：

- ❖  $T = I_t/I_0$
- ❖ T 常用百分比 (T%) 表示。
- ❖ 吸光度——透光率的倒数的对数叫吸光度。用 A 表示：
- ❖  $A = -\lg T$

二、朗伯—比耳定律：

(一) 定律内容

- ❖ 当用一束强度为  $I_0$  的单色光垂直通过厚度为  $b$ 、吸光物质浓度为  $c$  的溶液时，溶液的吸光度与溶液的厚度  $b$  和溶液中吸光物质的浓度  $c$  的乘积成正比。数学表达式为： $A = -\lg T = Kbc$

(二) 比例常数 K 的几种表示方法：

- ❖ 吸收定律的数学表达式中的比例常数叫“吸收系数”，它的大小可表示出吸光物质对某波长光的吸收本领（即吸收程度）。它与吸光物质的性质、入射光的波长及温度等因素有关。另外，K 的值随着  $b$  和  $c$  的单位不同而不同。下面就介绍 K 的几种不同的表示方法。

1. 吸光系数

- ❖ 当溶液浓度  $c$  的单位为  $g/L$ ，溶液液层厚度  $b$  的单位为  $cm$  时，K 叫“吸光系数”，用  $a$  表示，其单位为  $L/g \cdot cm$ ，此时：

$$A = abc$$

- ❖ 由式可知： $a = A/bc$ ，它表示的是当  $c = 1g/L$ 、 $b = 1cm$  时溶液的吸光度。

2. 摩尔吸光系数

- ❖ 当溶液浓度  $c$  的单位为  $mol/L$ ，液层厚度  $b$  的单位为  $cm$  时，K 叫“摩尔吸光系数”，用  $\epsilon_\lambda$  表示，其单位为  $L/mol \cdot cm$ ，此时： $A = \epsilon_\lambda bc$

- ❖ 由此式可知： $\epsilon_\lambda = A/bc$ ，它表示的是当  $c = 1mol/L$ ， $b = 1cm$  时，物质对波长为  $\lambda$  的光的吸光度。

- ❖ 对于 K 的这两种表示方法，它们之间的关系为：

$$\epsilon_\lambda = aM$$

M 为吸光物质的分子量。

- ❖  $\epsilon_\lambda$  和  $a$  的大小都可以反映出吸光物质对波长为  $\lambda$  的单色光的吸收能力。但更常用和更好的是用  $\epsilon_\lambda$  来表示吸光物质对波长为  $\lambda$  的光的吸收能力。

摩尔吸光系数越大，表示物质对波长为 $\lambda$ 的光的吸收能力越强，同时在分光光度法中测定的灵敏度也越大。

(三) 吸收定律的适用条件:

- 1、必须是使用单色光为入射光;
- 2、溶液为稀溶液;
- 3、吸收定律能够用于彼此不相互作用的多组分溶液。它们的吸光度具有加合性，且对每一组分分别适用，即:

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_n \\ = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \epsilon_3 bc_3 \dots + \epsilon_n bc_n$$

- 4、吸收定律对紫外光、可见光、红外光都适用

三、定量分析

- 1、朗伯—比耳定律

朗伯—比耳定律是紫外-可见吸收光谱法进行定量分析的理论基础:

$$A = \epsilon b c \quad (2.6)$$

式中 $\epsilon$ 为摩尔吸光系数，单位为 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ，它仅与入射光的波长、被测组分的本性和温度有关，在一定条件下是被测物质的特征性常数。

- 2、比较法

与标准样品进行比较，根据公式直接算出被测组分的浓度 $C_x$ ：

$$C_x = A_{\text{样}} * C_{\text{标}} / A_{\text{标}} \quad (2.7)$$

使用比较法时，所选择标准溶液的浓度应尽量与样品溶液的浓度接近，以降低溶液本底差异所引起的误差。

- 3、标准曲线法

配制一系列不同浓度的标准溶液，在 $\lambda_{\text{max}}$ 处分别测定不同浓度标准溶液的吸光度 $A$ ，然后以浓度为横坐标，以相应的吸光度为纵坐标绘制出标准曲线，求出回归方程，然后在完全相同的条件下测定试液的吸光度，代入回归方程计算试液的浓度。该法适用于大批量样品的测定。

## 第五节 红外吸收光谱法

一、定义

红外光谱又称分子振动转动光谱，属分子吸收光谱。样品受到频率连续变化的红外光照射时，分子吸收其中一些频率的辐射，分子振动或转动引起偶极矩的净变化，使振-转能级从基态跃迁到激发态，相应于这些区域的透射光强减弱，记录百分透过率  $T\%$  对波数或波长的曲线，即红外光谱。

## 二、基本原理

### 1. 双原子及多原子分子的振动

双原子分子振动只能发生在连接两个原子的直线上，并且只有沿轴方向的伸缩振动，而多原子分子振动还有变形振动（又称变角振动或弯曲振动）等多种振动方式。振动方式的数目称为振动自由度，每个振动自由度相应于红外光谱图上一个基频吸收带。所谓基频吸收带是振动能级由基态跃迁至第一振动激发态时所产生的吸收带，如果跃迁至第二激发态、第三激发态等产生吸收带则分别称为二倍频峰和三倍频峰等。基频峰最强，二倍频峰较弱，三倍频峰很弱。

## 三、区域的划分

实践表明，不同分子中的同一类基团的振动频率非常接近，都在一定的频率区间出现吸收谱带，这种吸收谱带的频率称为相应官能团的基团频率（group frequency），只要掌握了各官能团的基团频率及其位移规律，就可应用红外光谱来确定化合物中存在的基团及其在分子中的相对位置，因此，基团频率是鉴定官能团的依据，其波数范围在  $4000-1300\text{ cm}^{-1}$  之间。

在实际应用时，为便于对光谱进行解释，常将波数  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  范围分为四个区域：

① X-H 伸缩振动区， $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ ，X 可以是 O、N、C 和 S 原子，通常又称为“氢键区”。

② 叁键和累积双键区， $2500-1900\text{ cm}^{-1}$ ，主要有炔键  $-C\equiv C-$ 、腈键  $-C\equiv N$ ，丙二烯基  $-C=C=C-$ ，烯酮基  $-C=C=O$  等基团的非对称伸缩振动。

③ 双键伸缩振动区， $1900-1200\text{ cm}^{-1}$ ，主要包括  $C=O$ 、 $C=N$ 、 $C=C$ 、 $-NO_2$  等的伸缩振动，芳环的骨架振动等。

④ 单键区， $<1650\text{ cm}^{-1}$ ，这个区域的情况比较复杂，主要包括 C-H、N-H 弯曲振动，C-O、C-X（卤素）等伸缩振动，以及 C-C 单键骨架振

动等.

#### 四、红外光谱定性和定量分析

##### 1.定性分析

分子中的基团或化学键都有各自的特征振动频率，所以可利用未知化合物的红外光谱图上吸收带的位置，推断出分子中可能存在的官能团和化学键。

被鉴定的物质应该是纯样品，否则，混合物中各组分的光谱相互重叠，给未知混合物的鉴定带来困难.因此，在解析图谱之前，了解试样的来源、纯度、相对分子质量、熔点、沸点、溶解度、化学性质、组成元素等信息，对图谱的解析会有很大的帮助.

##### 2.定量分析

物质对红外光的吸收符合 Lambert-Beer 定律，故红外光谱也可用于定量分析，其优点是红外光谱有多个吸收谱带可供选择，有利于排除共存物质的干扰；缺点是红外光谱法灵敏度低，不适于微量组分的测定，仅在特殊情况下使用。

#### 课程思政教学设计

讲述在利用分光光度法测定环境介质污染物时，流动注射分析仪与分光光度检测技术相结合，能够有效实现在线、自动、快速地测定试样。鼓励学生提高自主创新能力，促进科技成果转化，解决目前的仪器技术难题。培养学生将专业课程学好、用好和发展好的责任与担当。

### (第三章 分子发光分析法)

单元名称	第3章 分子发光分析法	课时	4
<b>教学目标 和要求</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.掌握分子荧光和磷光的产生的基本原理。</li> <li>2.掌握分子荧光的性质及参数。</li> <li>3.掌握荧光强度的主要影响因素。</li> <li>4.掌握荧光定量分析方法。</li> <li>5.掌握荧光分光光度计的结构及使用方法。</li> <li>6.了解分子磷光分析法。</li> <li>7.了解化学发光分析法。</li> <li>8. 培养学生的家国情怀。</li> </ol>		
<b>教学 重点难点</b>	<p>重点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 荧光强度的主要影响因素。</li> <li>2. 荧光定量分析方法。</li> </ol> <p>难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 分子荧光和磷光的产生的基本原理。</li> <li>2. 荧光分光光度计的结构及使用方法。</li> </ol>		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	<p style="text-indent: 2em;">采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。</p>		
<b>教学资源</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013</li> <li>2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社</li> <li>3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编</li> </ol>		
<b>学生自主 学习设计</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。</li> <li>2. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。</li> <li>3. 小组合作评价。</li> </ol>		

教学过程  
设计

### 第一节 概述

物质受激发（吸收能量）后，多余的能量以光的形式释放出来的现象称为发光。物质因吸收光能而激发发光的现象，称为光致发光，吸收电能之后的发光现象叫做电致发光，若吸收化学反应能激发发光，称为化学发光，而发生在生物体内有酶类物质参与的化学发光反应则称为生物发光。

### 第二节 分子荧光和磷光的产生

#### 一、分子荧光和磷光的产生

##### 1、电子自旋状态的多重性

一个所有电子都自旋配对分子的电子态称为单重态（singlet state），用“S”表示，大多数分子的基态都是处于单重态的；分子在吸收能量后在跃迁过程中自旋方向不发生变化，分子则处于激发单重态，若自旋方向发生变化，则分子处于激发三重态（triplet state），用“T”表示。电子自旋状态的多重性  $M=2S+1$ ，其中 S 是电子的总自旋量子数，它是分子中所有价电子自旋量子数的矢量和。

如果两个价电子的自旋方向相反， $S=(-1/2)+1/2=0$ ，多重态  $M=1$ ，该分子便处于单重态.当两个电子的自旋方向相同时， $M=3$ ，分子处于三重态.基态为单重态的分子用  $S_0$  表示。 $S_0$  态的一个电子受激跃迁到与它最近的较高分子轨道上且不改变自旋，即成为单重第一激发态  $S_1$ ，当受到能量更高的光激发且不改变自旋，就会形成单重第二电子激发态  $S_2$ .如果电子在跃迁过程中改变了自旋方向，使分子具有两个自旋平行的电子，则该分子便处于第一激发三重态  $T_1$  或第二激发三重态  $T_2$ .

##### 2.无辐射跃迁。无辐射跃迁包括：振动弛豫、内转换和系间窜跃

（1）振动弛豫：激发态分子将多余的振动能量传递给介质而衰变到同一电子能级的最低振动能级的过程。产生振动弛豫的时间极为短暂，约为  $10^{-12}$  秒。

（2）内转换：相同多重态的两个电子能级间的非辐射跃迁过程。内转换发生的时间在  $10^{-11} \sim 10^{-13}$  秒。

(3) 系间窜跃: 不同多重态之间的无辐射跃迁叫系间窜跃。需要  $10^{-6}$  秒的时间.易于在  $S_1$  和  $T_1$  间进行, 发生系间窜跃的根本原因在于各电子能级中振动能级非常靠近, 势能面发生重叠交叉, 而交叉地方的位能是一样的。当分子处于这一位置时, 既可发生内部转换, 也可发生系间窜跃, 这决定于分子的本性和所处的外部环境条件。

### 3.分子荧光和磷光的产生及其类型

#### (1) 分子荧光

处于  $S_1$  或  $T_1$  态的分子返回  $S_0$  态时伴随发光现象的过程称为辐射去激, 分子从  $S_1$  态的最低振动能级跃迁至  $S_0$  态各振动能级时所产生的辐射光称为荧光, 其几率大, 辐射过程快, 一般在  $10^{-8}$  秒左右完成, 因而称为快速荧光或瞬时荧光, 简称荧光。

#### (2) 分子磷光

当受激分子降至  $S_1$  的最低振动能级后, 如果经系间窜跃至  $T_1$  态, 并经  $T_1$  态的最低振动能级回到  $S_0$  态的各振动能级, 此过程辐射的光称为磷光。

## 二、分子荧光的性质

### 1.荧光激发光谱

测定激发光谱时, 先固定发射(第二单色器)波长, 使测定的发射波长保持不变, 然后改变激发(第一单色器)波长由  $200\text{nm} \sim 700\text{nm}$  扫描。以显示系统测出的相对荧光强度为纵坐标, 以相应的激发光波长为横坐标作图, 所绘出的曲线就是该荧光物质的激发光谱。

激发光谱反映了激发光波长与测定荧光强度之间的关系, 为荧光分析选择最佳激发光提供依据。

荧光激发光谱的特性: ①第二单色器不论怎样改变固定波长, 同一荧光物质激发光谱的性质在其它条件一定时并不改变, 变化的只是曲线高低, 即测定的灵敏度发生变化。②同一物质的最大激发波长与最大吸收波长一致。这是因为物质吸收具有特定能量的光而激发, 吸收强度高的波长正是激发作用强的波长。

实际上并不完全一致, 因为激发光包含着光源以及单色器的特性, 荧光分光光度计并不能保证在各波长处以完全相同的强度激发。

## 2. 荧光发射光谱

固定激发（第一单色器）波长，使激发光波长和强度保持不变，后改变发射（第二单色器）波长，从 200nm~800nm 进行扫描，所获得的光谱就是荧光光谱。它表示在该物质所产生的荧光中，各种不同波长组分的相对强度，为进行荧光分析选择最佳测定波长提供依据。

荧光光谱的特性：

① 荧光光谱形状与激发波长无关。② 荧光光谱和吸收光谱有很好的镜像关系。吸收光谱其形状决定于该分子  $S_1$  态中各振动能级能量间隔的分布情况（称该分子的第一吸收带）。

荧光光谱的形状决定于  $S_0$  态中各振动能级的能量间隔分布。由于分子的  $S_0$  态和  $S_1$  态中各振动能级的分布情况相似，因此，荧光光谱和吸收光谱的形状相似。

## 三、分子荧光的参数

### 1. 荧光寿命 $\tau$

荧光寿命和荧光量子产率是荧光物质的重要发光参数。荧光寿命是处于激发态的荧光体返回基态之前停留在激发态的平均时间。

### 2. 荧光量子产率 $\phi_f$

荧光量子产率  $\phi_f$  反映了荧光物质发射荧光的能力，其值越大物质的荧光越强。

## 四、荧光强度的主要影响因素

### 1. 荧光强度与浓度

$$I_f = K' \Phi_f I_0 [1 - (1 - A)] = K' \Phi_f I_0 \epsilon b C$$

当测定体系和测定条件确定之后， $K'$ 、 $\Phi_f$ 、 $I_0$  以及摩尔吸光系数  $\epsilon$  和液层厚度  $b$  均为常数设  $K = K' \Phi_f I_0 \epsilon b$ ，则：

$$I_f = K C$$

### 2. 荧光与分子结构

强荧光分子都具有大的共轭  $\pi$  键结构、供电子取代基和刚性平面结构等，而饱和的化合物与只有孤立双键的化合物，不呈现显著的荧光。

#### (1) 共轭 $\pi$ 键体系

最强且最有用的荧光物质多是含有低能  $\pi-\pi^*$  跃迁的有机芳香族化合物及

其金属离子配合物，电子共轭度越大，越容易产生荧光；环越大，发光峰红移程度越大，发光也往往越强。

#### (2) 刚性平面结构

强荧光物质的分子多数具有刚性平面结构，这样，可以减少分子自身的振动，并使分子与溶剂或其它溶质的相互作用减少，降低了碰撞去激的可能性或程度。

#### (3) 取代基效应

取代基的种类和位置对荧光体的荧光光谱和强度有较强的影响。给电子取代基加强荧光，如： $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$  等。得电子取代基通常使荧光减弱，使磷光加强。例如： $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SH}$  等。另外，芳环上取代上  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  之后，使系间窜跃加强，其荧光强度随卤素原子量的增加而减弱，磷光相应增强，这种效应称为重原子效应。

#### (4) 电子跃迁类型

含有氮、氧、硫杂原子的有机物如喹啉和芳酮类物质都含未键合的非键电子  $n$ ，电子跃迁多为  $n-\pi^*$  型，系间窜跃强烈，荧光很弱或不发荧光，易与溶剂生成氢键或质子化从而强烈地影响它们的发光特性。

### 3. 荧光猝灭

荧光分子与溶剂或其它物质分子作用使荧光强度减弱的现象称为荧光猝灭，能使荧光强度降低的物质称为荧光猝灭剂。

### 4. 温度、酸度和溶剂的影响

温度降低， $\Phi_f$  和  $I_f$  均增大。如荧光素钠的乙醇溶液，在  $0^\circ\text{C}$  以下每降低  $10^\circ\text{C}$ ， $\Phi_f$  约增加 3%，冷却至  $-80^\circ\text{C}$  时， $\Phi_f$  接近于 1。

### 5. 表面活性剂的影响

在水溶液中，当单体表面活性剂浓度增大到临界胶束浓度（CMC）时，便会缔合为球状胶束。对荧光质点起到了保护作用，减小了荧光猝灭和非辐射去激，使  $\Phi_f$  明显增大。胶束增敏作用具有较强的选择性。

## 五、荧光定量分析方法

### 1. 工作曲线

将已知量的标准物质经过与试样的相同处理后，配成一系列标准溶液并

测定它们的相对荧光强度，以相对荧光强度对标准溶液的浓度绘制工作曲线，由试液的相对荧光强度对照工作曲线求出试样中荧光物质的含量。工作曲线法适用于大批量样品的测定。

## 2.比较法

取已知量的纯荧光物质配制和试液浓度  $C_x$  相近的标准溶液  $C_s$ ，在相同的条件下测得荧光强度  $I_{fx}$  和  $I_{fs}$ ，若有试剂空白荧光  $I_{f0}$  须扣除。

## 六、荧光分光光度计

目前，商品荧光分析仪器多为荧光分光光度计，主要包括手动式、自动记录式和微机化式几种类型，而前两种类型也将逐渐推出市场。近十几年来，性能较好的仪器都已微机化，配有满足需要的工作站，如美国 P.E 公司的 MPF-66 型、日立 850 型以及国产 970CRT 型荧光分光光度计等。

## 七、分子磷光

磷光现象是分子从亚稳态  $T_1$  的最低振动能级跃迁返回到  $S_0$  态的结果，主要有低温磷光和室温磷光分析法。目前，出现了固体表面室温磷光、胶束增敏室温磷光等方法，利用同步扫描、导数光谱、时间分辨和相分辨等技术扩展了磷光分析的应用，与荧光分析、计算机技术相互补充和有机结合，使分子磷光分析法在药物分析、细胞生物学、生物化学、生物科学等领域测定痕量有机活性组分方面得到了令人满意的结果。

### 第三节 化学发光分析法

某一反应物、产物或其它能量接受体，吸收化学反应能后处于电子激发态，当它跃回到基态时所产生的光辐射称为化学发光 (chemiluminescence, CL)。

该法具有灵敏度高、线性范围宽、设备简单、分析速度快且易实现自动化等显著优点。

CL 可以测定数十种元素、大量无机物质和有机化合物。但该法可利用的理想发光体系不多，无机物质测定的选择性有待进一步提高。

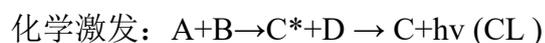
#### 1.化学发光反应的基本要求

一个反应要成为化学发光反应，必须满足如下基本要求：

(1) 化学反应必须提供足够的化学能，且被发光物质吸收形成电子激发

态., 化学发光反应大多数是有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  等参加的高能氧化还原反应.

(2) 吸收化学能处于电子激发态的分子返回到基态时, 能以光的形式释放出能量, 或把能量移到一个合适的接受体上, 该接受体能以光的形式释放能量, 产生敏化化学发光(sensitized chemiluminescence), 如下式所示.



## 2.化学发光效率 $\phi_{\text{CL}}$

化学发光效率等于激发态分子的产率 $\phi_{\text{Ce}}$ 和激发态分子的发光效率 $\phi_{\text{em}}$ 之乘积。

## 课程思政教学设计

以中国科学家（陈薇院士）在科技攻关抗击新型冠状病毒肺炎疫情的事迹作为课程引入，讲其为抗击新型冠状病毒做出的巨大贡献。既让学生了解了学习本课程的重要性，又通过疫情教育深化了学生的民族自豪感，从而培养学生将专业课程学好、用好和发展好的责任与担当。

（此页不够可加页）

## (第四章 原子光谱分析法)

单元名称	第 4 章 原子光谱分析法	课 时	6
<b>教学目标 和要求</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.掌握原子发射光谱法的基本原理。</li> <li>2.掌握原子吸收光谱法的基本原理。</li> <li>3.了解积分吸收和峰值吸收。</li> <li>4.掌握原子吸收谱光谱仪的结构及使用。</li> <li>5.掌握原子吸收定量分析法。</li> <li>6.了解原子荧光光谱法。</li> <li>7. 坚持四个自信。</li> </ol>		
<b>教学 重点难点</b>	<p>重点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.原子吸收光谱法的基本原理。</li> <li>2.原子吸收谱光谱仪的结构及使用。</li> <li>3.原子吸收定量分析法。</li> </ol> <p>难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 积分吸收和峰值吸收。</li> <li>2. 原子荧光光谱法。</li> </ol>		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	<p style="text-indent: 2em;">采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。</p>		
<b>教学资源</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013</li> <li>2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社</li> <li>3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编</li> </ol>		
<b>学生自主 学习设计</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。</li> <li>2. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。</li> <li>3. 小组合作评价。</li> </ol>		

## 第一节 原子发射光谱法的基本原理

### 一、定义

原子核外价电子发射光子形成的光谱称为原子发射光谱，吸收光子能量形成的光谱称为原子吸收光谱。

### 二、原子发射光谱法的特点

(1) 原子发射光谱法是一种多元素测定法，可同时测定样品中的数十种元素，且不必进行复杂的分离操作。

(2) 简便快速，1~2 分钟内给出数十种元素的分析结果。

(3) 用样量少，样品不需化学处理可直接分析，取样量只数毫克至数十毫克。

(4) 选择性好，灵敏度高.可选择性地进行定性分析，最低检出限量通常在  $10^{-10}$ g 数量级。

(5) 有时不需纯样品，用已知图谱可进行定性分析。

(6) 定量分析要有一套组成和结构状态与待测样品基本一致的标准样品作基准比较测定，通常不能满足，对高含量元素的定量分析会产生较大的误差；定性分析要与纯铁样品谱图比较进行。

(7) 原子发射光谱不能测定物质的空间结构和官能团，仪器设备比较复杂，价格昂贵，难以普及应用。

### 三、原子发射光谱的产生

不同原子的核外电子能级结构不同，发射的光谱频率也不同。根据某元素原子的特征频率（或波长）的发射光谱线出现与否，对试样中该原子是否存在进行定性分析。该原子的数目越多，发射的特征光谱线也越强，将它与已知含量标样的谱线强度进行比较，即可对试样中该种原子的含量进行定量分析。

在所有原子发射的谱线中，凡是由各高能级跃迁回到基态时所产生的谱线，叫共振发射线（resonanceline），从第一激发态跃迁到基态所发射的谱线叫主共振发射线，也称为第一共振发射线。

### 四、原子线和离子线

光谱图上出现谱线的数目与样品中被测元素的含量有关系。当含量降至

## 教学过程 设计

一定值后，就只剩下坚持到最后的谱线，称为最后线或最灵敏线。最后线通常是元素谱线中最易激发或激发能较低的谱线，如元素的第一共振线。对于每种元素，可选择一条或几条谱线作为定性或定量测定所用的谱线，这种谱线称为分析线。

## 第二节 原子吸收光谱法的基本原理

### 一、原子吸收光谱分析引论

原子吸收法与分子紫外和可见光吸光光度法的基本原理是相同的，都遵循朗伯—比耳定律，均属于吸收光谱法。它是基于试样蒸气相中被测元素的基态原子对由光源发出的该原子的特征性辐射产生共振吸收，吸光度在一定浓度范围内与蒸气相中被测元素的基态原子浓度成正比，以此测定试样中该元素的含量。原子吸收法吸收波长的半宽度只有  $0.01\text{\AA}$ ，是线状光谱。

原子吸收法具有以下特点：

#### (1) 灵敏度高

火焰原子吸收法测定大多数金属元素的相对灵敏度为  $10^{-8}\sim 10^{-10}\text{g/ml}$ ，非火焰原子吸收法的绝对灵敏度为  $10^{-12}\sim 10^{-14}\text{g}$ 。

#### (2) 精密度好

由于温度的变化对测定影响较小相对标准偏差（RSD）为  $1\sim 2\%$ ，性能好的仪器可达  $0.1\sim 0.5\%$ 。

#### (3) 选择性好，方法简便

可不经分离在同一溶液中直接测定多种元素，操作简便。

#### (4) 准确度高，分析速度快

测定微、痕量元素的相对误差可达  $0.1\sim 0.5\%$ ，分析一个元素只需数十秒至数分钟。

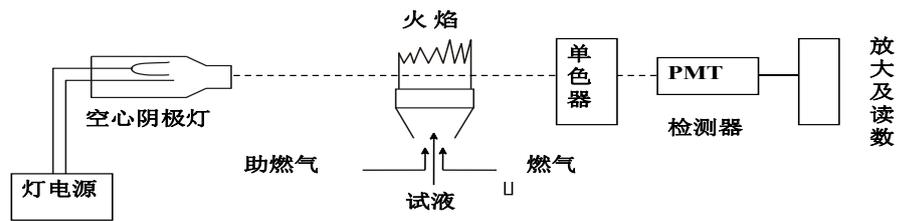
#### (5) 应用广泛

直接测定岩矿、土壤、大气、水、植物、食品、生物组织等试样中 70 多种微量金属元素，用间接法测定硫、氮、卤素等非金属元素及其化合物。

### 二、一般分析过程

火焰中基态原子数目越多，浓度越大，吸光度也越大，所以，根据其吸

光度即可测定试样中待测元素的含量。



### 三、基态原子及原子吸收光谱的产生

当试液喷入高温火焰中时会发生蒸发脱水、热分解原子化、激发、电离或化合等一系列过程。

一般说来，同种原子的发射光谱线要比吸收光谱的谱线多得多，这是因为吸收光谱的大多数谱线是原子中的价电子从基态到各激发态之间跃迁产生的，而原子发射光谱中，除了电子从各激发态跃迁到基态外，还包含了不同激发态之间的跃迁，所以，谱线比原子吸收谱线多。

### 四、基态原子与激发态原子的分配

由空心阴极灯光源发出的锐线共振辐射被吸收的程度取决于火焰中基态原子的数量  $N_0$ ，可用波尔兹曼（Boltzman）方程式表示：

$$N_q = N_0 \left( \frac{g_q}{g_0} \right) \cdot e^{-\frac{(E_q - E_0)}{KT}}$$

$$\frac{N_q}{N_0} = \frac{g_q^*}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_q}{KT}} = \frac{g_q}{g_0} \cdot e^{-\frac{hf}{KT}}$$

(1)对同一原子来说，T 越高， $N_q/N_0$  值越大。

(2)对不同的原子，同一温度时，共振线波长越长， $N_q/N_0$  值也越大。 (3)即使在高温和长波长的共振线跃迁时， $N_q/N_0$  的比值也很小， $N_q$  与  $N_0$  比较， $N_q$  可以忽略不计。原子吸收法中，可把吸收辐射的基态原子数  $N_0$  看作总原子数  $N$ 。

### 五、谱线的轮廓及其变宽

(1)自然变宽 量子力学指出：原子中的电子所处的能级能量和寿命不可能同时测定，这称为测不准原理，但符合下式

$$\Delta E \cdot \tau = \text{常数}$$

(2)热变宽 热变宽是谱线变宽中的一种主要变宽，也称为多普勒（Doppler）变宽，是由于在原子蒸气中，原子处于杂乱无章的热运动中，如果向远离检

测器的方向运动，则原子发出的光对检测器来说，其频率较静止的原子发出的光为低，产生红移；反之，则光产生紫移。所以，检测器接收到的是相对于中心波长 $\lambda_0$ 既有红移，又有紫移的一定 $\lambda_0$ 范围的光。

### (3) 压力变宽

由碰撞引起吸光原子与蒸气中原子的能级稍有变化，使吸收频率变化导致谱线变宽，也称为碰撞变宽。

## 第三节 原子吸收谱线的测量

### 一、积分吸收

所谓积分吸收就是吸收线（图 4.4）所包括的总面积，即它代表真正的吸收程度。根据经典的爱因斯坦理论，积分吸收与基态原子数  $N_0$  之间有如下关系：

$$\int k_{\nu} d\nu = K \cdot N_0$$

此式说明，积分吸收与火焰中基态原子的浓度在一定条件下成线性关系。

### 二、峰值吸收

锐线光源在一定条件下发出的半宽度只有吸收线五分之一的辐射光。当两者的中心频率或中心波长恰好相重合时，发射线的轮廓就相当于吸收线中心的峰值频率吸收，吸收程度很大，可进行峰值吸收测量。

根据光吸收定律，进一步可以证明吸光度  $A$  与  $K_{\nu_0}$  的关系是：

$$A = 0.4343 K_{\nu_0} L = 0.4343 L \cdot N_0$$

当吸收光程  $L$  一定时，

$$A = K N_0$$

上式说明：当使用锐线光源进行原子吸收测量时，吸光度在一定条件下与原子蒸气中待测元素的基态原子浓度成线性关系。

因  $N_0$  在测定条件下与试液中待测物质的浓度  $C$  成正比，所以，通过测定吸光度  $A$  就可以进行定量分析。

## 第四节 原子吸收光谱仪

### 一、基本装置及其工作原理

- ❖ 原子吸收光谱仪也称为原子吸收分光光度计（atomic absorption spectrophotometer），其类型和品种很多.以单光束和双光束仪器为例，简要讨论它们的基本装置和工作原理.
- ❖ 单光束原子吸收光谱仪 基本结构如图 4.6 所示.它和单波长紫外可见分光光度计一样，用一个给定波长的光源，每次只能测定一个溶液的吸光度，所以，不能消除光源和参比火焰波动所引起的误差.但由于结构较简单，并能获得较好的准确度和灵敏度，所以应用广泛.

### 二、光源

原子吸收分析用的光源必须具备：①稳定性好；②发射强度高；③使用寿命长；④能发射待测元素的共振线，半宽度要小于吸收谱线；⑤背景辐射值小。

### 三、原子化系统

完成原子化过程的装置称为原子化器或原子化系统.用化学燃烧火焰使试样原子化的方法称为火焰原子化法；靠热能或电加热手段实现原子化的方法称为无火焰原子化法，后者比前者有较高的原子化效率和灵敏度，但没有前者简单、方便。

### 四、分光系统

单色器有石英棱镜和光栅，后者用得较多.原子吸收法要求单色器有一定的分辨率和集光本领，可通过选用适当的“光谱通带”来满足.光谱通带是通过单色器出射狭缝的光束的波长宽度，即光电倍增管所接受到的光的波长范围，用  $W$  表示，它等于光栅的“倒线色散率  $D$ ”和出射狭缝宽度  $S$  的乘积：

$$W = D \times S$$

式中， $D$  的含义是单色器焦面上单位距离所相当的波长宽度（ $\text{\AA}/\text{mm}$ ），此值越小，单色器的色散能力越大。

### 五、检测和显示

原子吸收光谱仪采用光电倍增管（photomultiplier tube）作为检测器，将

通过原子化器和单色器后的共振光转换成电信号。

## 第五节 原子吸收定量分析法

### 一、标准曲线法

在浓度合适的范围内，配制一系列浓度不同的标准溶液，由低浓度到高浓度依次在原子吸收光谱仪上测定其吸光度  $A$ ，再以吸光度为纵坐标，以待测元素的浓度或含量  $C$  为横坐标作标准曲线，有时也采用峰高对浓度或含量作图绘制标准曲线，后根据待测样品的峰高（或吸光度），从标准曲线上查得其相应的浓度或含量。标准曲线法适用于测定与标准溶液组成相近似的批量试液，但由于基体及共存元素的干扰，其分析结果往往会产生一定的偏差。

### 二、标准加入法

标准加入法是将标准溶液加入到试液中进行测定的一种定量分析方法，可分为计算法和作图法两种。

### 三、内标法

内标法是在标准溶液和待测试液中分别加入一定量的试样中不存在的内标元素，同时测定分析线和内标线的强度比，并以吸光度之比值对待测元素含量绘制标准曲线。内标元素与待测元素在原子化过程中应具有相似的性质。内标法的优点可以补偿因燃气、助燃气流量、基体组成、试液粘度、进样速度等因素变化而造成的误差，提高了测定的精密度和准确度，但要求使用双波道原子吸收光谱仪，应用上受到限制。

## 第六节 原子荧光光谱法

气态自由原子吸收来自光源的特征波长的光辐射后，原子的外层电子从基态或低电子能级跃迁到较高的电子能级，然后又跃迁至基态或低电子能级，同时发射出与原激发波长相同或不同的光辐射，这种现象称为原子荧光。以原子荧光谱线的波长和强度为基础，对待测物质进行定性和定量的分析方法称为原子荧光光谱分析法，简称原子荧光分析法。

### 一、原子荧光分析法主要有以下特点

1. 谱线较简单。AFS 的光谱干扰相对较小，多元素分析的能力优于原子吸收光谱法（AAS）

2. 灵敏度较高。大多数元素的检出限比 AAS 法低 2~3 个数量级。
3. 可同时进行多元素分析。原子荧光能同时向四面八方辐射，这为制造多通道仪器，同时对样品进行多元素测定提供了便利条件。
4. 校准曲线的线性范围宽，可达 3~7 个数量级。
5. 散射光影响较严重，在一定程度上限制了该法的普及和发展。
6. 测定元素不多，目前，该法主要用于 As、Bi、Cd、Hg、Pb、Se、Sb、Te、Sn、Zn、Ge 等十一种元素的测定。氢化物发生技术能使可产生氢化物的被测元素与基体元素很好地分离，进行富集、提纯，氢化物发生技术与原子荧光结合，不但能获得很低的检出限，还可以对包括上述 11 种元素之外的 Au、Ag、Cu 共 14 种元素进行痕量分析，相对标准偏差 RSD < 1.0%。
7. 仪器价格较高。仪器性能相近时，原子荧光光谱仪比原子吸收光谱仪或原子发射光谱仪更复杂，成本和维护费用也较高。

## 二、基本原理

原子荧光强度与被测元素浓度的关系，对频率一定的原子荧光，其荧光相对强度  $I_f$  与单位体积内的基态原子数  $N_0$  有如下的关系：

$$I_f = \Phi_f A I_0 \epsilon l N_0$$

式中： $\Phi_f$  为荧光量子效率； $A$  为受光源照射的检测系统中观察到的有效面积； $I_0$  为原子化器单位面积上接受的光源相对强度； $l$  为吸收光程长； $\epsilon$  为峰值吸收系数。

当测定的仪器和操作条件一定时，除  $N_0$  外，其它均为常数，令  $K = \Phi_f A I_0 \epsilon l$ ，而  $N_0$  与试样中被测元素的浓度  $C$  呈正比，因此：

$$I_f = KC$$

上式即是原子荧光光谱法定量分析的基础。

## 课程思政教学设计

讲述各方法原理时，加入哲学方法论元素，与马克思主义哲学思想中“抓住事物主要矛盾”这一观点结合，告诉学生复杂事物包含多种矛盾，要善于抓住重点、分清主次，从方法论上寻找解决问题之道，集中力量解决主要问题。介绍技术领域取得的辉煌成绩，从中展现我国科学家坚持不懈、百折不挠、锐意进取的精神，让学生具有坚定的理想信念，提升道路、理论、制度和文

化自信。

单元名称	第5章 动力学分析法	课时	2
<b>教学目标 和要求</b>	1. 动力分析法的一些基本概念。 2. 动力学分析法的基础知识。 3. 转化速率的测量方法。 4. 动力学定量分析方法。 5. 动力学分析法的灵敏度和选择性。 6. 动力学分析法在吸光光度法中的应用。 7. 酶催化动力学分析方法。 8. 适时穿插介绍我国环境分析检测领域专家的光辉事迹。		
<b>教学 重点难点</b>	<b>重点：</b> 1.动力学定量分析方法。 2.转化速率的测量方法。 <b>难点：</b> 1. 转化速率的测量方法。		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
<b>教学资源</b>	1. 《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2. 《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3. 《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
<b>学生自主 学习设计</b>	1. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 2. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 3. 小组合作评价。		

## 第一节 化学反应的反应速率及速率方程

### 一、反应速率的定义

反应速率：单位时间内，单位体积中反应物的减少或产物增加的摩尔数变化率。

若在整个反应过程中体系的总体积不变，则反应速率可用单位时间内反应物或产物的摩尔浓度  $C$  的变化来表示：

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \pm \frac{dC}{dt}$$

注意：采用微分形式是因为反应速率本身往往随时间变化。

对于某一化学反应：



其反应速率可用  $-\frac{dC_A}{dt}$ 、 $-\frac{dC_B}{dt}$ 、 $\frac{dC_G}{dt}$  或  $\frac{dC_H}{dt}$  表示，通常采用其中较易测定者。

### 二、基元反应和非基元反应

基元步骤（反应）：能代表反应机理的，由反应物粒子（分子、原子、离子或自由基等）一步直接实现的变化。

简单反应：只由一个基元步骤所构成的化学反应。

### 三、基元反应的速率方程——质量作用定律

质量作用定律：对于简单反应，其反应速率与各反应物浓度以反应式中的计量系数为指数幂的乘积成正比。

注意：①质量作用定律不适用于复杂反应，但对组成复杂反应各简单反应仍然适用。②若反应速率方程按质量作用定律导出的与实验测出的不一致，则可以肯定该反应为复杂反应，即使两者一致也不能肯定该反应为简单反应。

### 四、速度（速率）方程的一般形式、反应级数

#### 1、速度（速率）方程

速度（速率）方程：化学反应速率  $v$  与反应物、产物浓度  $C$  的函数关

教学过程  
设计



## 第二节 链反应

有一类的化学反应，只要用光，热，辐射或其它方式使反应引发，它便可以通过活性组分（自由基或原子）相继发生一系列的连串反应，会像链条一样进行下去，所以这样的反应称为链反应。

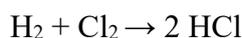
所有的链反就应都是由下列的三个基本步骤组成的。

1. 链开始（链的引发）
2. 链的传递（链的增长）
3. 链的中止  
气相销毁：两个自由基结合成分子  
器壁销毁：一个自由基和器壁发生碰撞而销毁

链反应有直链反应和支链反应

直链反应（ $H_2$  和  $Cl_2$  的反应的历程）—稳定态近似

$H_2$  (g) 和  $Cl_2$  (g) 的化学反应方程式：



实验证明， $HCl$  的生成速度和  $[Cl]^{1/2}$  及  $[H_2]$  成正比，即

$$r = \frac{d[HCl]}{dt} = k[H_2][Cl]^{1/2}$$

这个反就应要在波长小于 480nm 的光照射下发生，人们推测反应的机理为：

- |     |   |      |
|-----|---|------|
| (1) | $Cl_2 \xrightarrow{k_1(h\nu)} 2Cl\cdot$         | 链的引发 |
| (2) | $Cl\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H\cdot$  |      |
| (3) | $H\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl\cdot$ | 链的传递 |
| (4) | $2Cl\cdot + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M$       | 链的中止 |

根据上述机理， $HCl$  生成速度可以表示为

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Cl_2]$$

方程中有两个自由基  $H\cdot, Cl\cdot$  的浓度，由于它非常活泼，在反应系统中浓度很小，用实验方法很难测定它们的浓度，所以应用实验可以测定的量来代替两种自由基的浓度，才能验证这个公式的正确性。

对自由基浓度的求算，可以采用稳态法，即认为自由基的性质非常活泼，寿命极短，它在反应系统中的浓度很小，同时由于自由基在反应过程中不断产生（链引发），又不断地消耗，在一定的反应条件下，会达到稳定状态，它的浓度不随时间变化，这样

$$\frac{d[H]}{dt} = \frac{d[Cl]}{dt} = 0$$

这种稳态法严格讲是不可能的，在反应的开始阶段，自由基从无到有，在反应将要完成时，自由基最后消失。实际上，稳态法是指反应经启动后达到的平稳反应的状态。

$$\frac{d[H]}{dt} = 2k_1[Cl_2][M] - k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] - 2k_4[Cl]^2[M] = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Cl][H_2] - k_3[H][Cl_2] = 0$$

上边两面式相加，得  $2k_1[Cl_2] = 2k_4[Cl]^2$

$$\therefore [Cl] = \left[ \frac{k_1}{k_4} [Cl_2] \right]^{1/2}$$

$$\therefore \frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Cl_2]^{1/2} [H_2]$$

由拟定的反应机理推导出的速率表示式和由实验得到的  $HCl$  的生成速率公式相同，从这一点支持了所拟定的机理。

$$k = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$$

在式中

根据阿累尼乌斯公式

$$E_a = E_{a_2} + \frac{1}{2}(E_{a_1} - E_{a_4}) = 24 + \frac{1}{2}(242 - 0) = 145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若和的反应是若干个基元反应组合而成的，而不是按链反应的方式进行的，则按照反应的断裂键的 30% 计算反应的活化能。

$$E_a = 0.30 \times (\epsilon_{H-H} + \epsilon_{Cl-Cl})L = 0.30 \times (436 + 242) = 203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

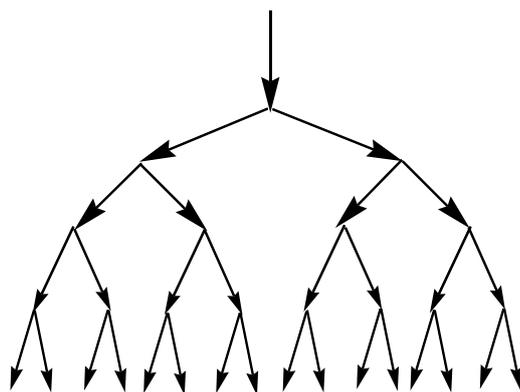
显然反应会选择活化能比较低的链反应的方式进行。在反应物分子与产物分子之间往往存在若干个不同的反应通道，而起主要作用的总是活化能要

求最低而反应速率最快的捷径。

支链反应— $H_2$ 和 $O_2$ 反应的历程

前边讨论的 $H_2$ 和 $Cl_2$ 的反应属于直链反应。在直链反应中，链的传递过程中，一个自由基消失的同时又有另一个别自由基的产生，自由基的数目不会增加，反应速度也比较平稳，这可以用右边的图表示。

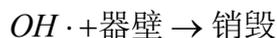
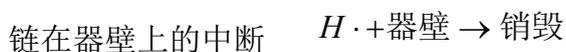
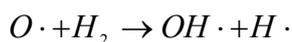
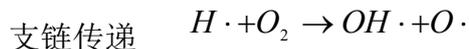
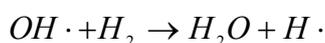
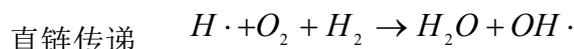
还有一类链反应，在链传递的过程中，一个自由基消失的同时，会产生



两个自由基，反应的过程中，自由基的数目不断增加，使反应的速度不断加快，放出的热量也随之上升，这就是支链爆炸反应，这种反应可以用右下图来表示。

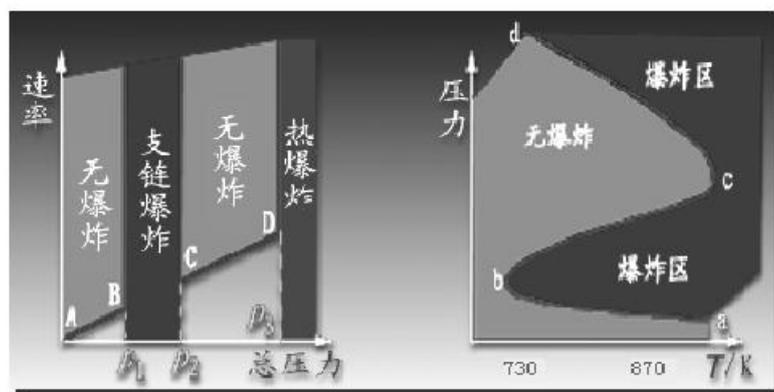
如当 $H_2$ 和 $O_2$ 发生支链反应时，可以表示

支链链反应示意图



由上述 $H_2$ 和 $O_2$ 反应的机理可知，由于支链的链的传递，自由基的数目越来越多，反应速度不断加快，最后达到爆炸的程度。

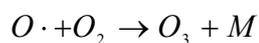
$H_2$ 和 $O_2$ 的反应不只是通过支链反应进行的，它也可以通过其它的历程进行，虽然没有支链反应，但当部分反应物反应产生的热量无法散失的情况下，使反应体系的温度迅速上升，反应速率也按指数规律上升，放出的热量也急剧增加，最后引起整个反应体系的剧烈膨胀，发生爆炸，这称为热爆炸。



### 氢气与氧气混合体系的爆炸界限与T, P的关系

下图是H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>混合体系的爆炸界限与T, P的关系

从两个图中,可以发现,在某一温度时,当压力很小时,不会发生爆炸(由于压力低,气体分子的自由程大,自由基很容易碰到器壁而销毁,压力增大时,自由基在器壁销毁的机会大大减少,自由基数目增多,反应速度可能加快而爆炸。当压力继续增大时,发生三分子碰撞而引起的自由基消失的机会增大,例



这样,由于自由基数目的增速减小,所以也不会出现爆炸反应。

特点:第一爆炸限和温度无关,但和容器的大小,甚至形状有关系。

第二爆炸限随温度的升高而上升,这是由于温度高时,反应速率加快,需要更多的中性分子使自由基在气相销毁。

第三爆炸限是H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>混合气体特有的,认为属于热爆炸。

实际上, H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>以其它比例混合时也会发生爆炸。

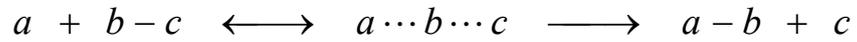
任何爆炸性气体和空气混合时,当含量达到一定的范围时,都可以发生爆炸。

### 第三节 势能面与过渡状态理论

“过渡状态理论”又称“活化络合物理论”或“绝对反应速度理论”。

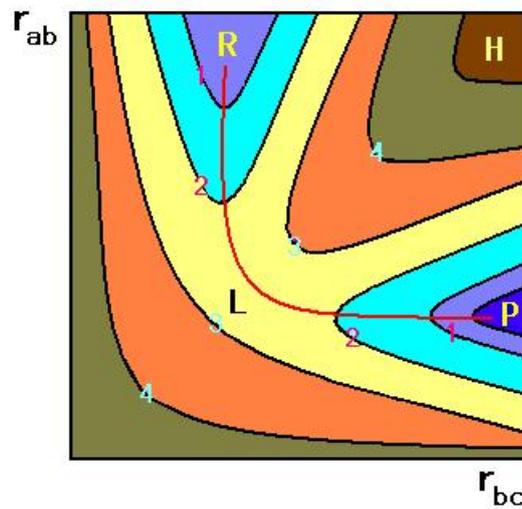
#### 一、过渡状态理论的物理模型—势能面

将反应  $A + B \rightleftharpoons M_{\ddagger} \longrightarrow C + D$  化为一个简单直线型反应体系：



“-”—— 化学键；“...”—— 不稳定结合； $a$ 、 $b$ 、 $c$  各代表一个原子。

现在以  $r_{ab}$ 、 $r_{bc}$  和位能为三个坐标组成的立体模型来说明反应体系的位能与原子间距离的关系：



投影图

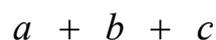
凹处 — 位能低

凸处 — 位能高

次低点 R — 反应体系始态： $a + b - c$

最低点 P — 反应体系终态： $a - b + c$

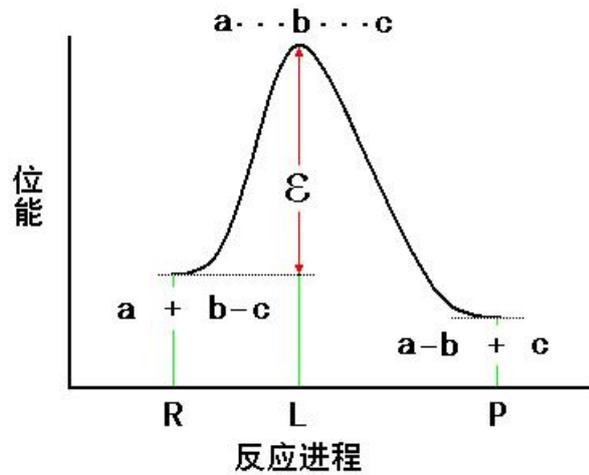
最高点 H — 三个原子间距离均较大的“不稳定高能状态”：



鞍座区点 L — 过渡状态：活化络合物  $a \cdots b \cdots c$

反应体系欲由 R 点到 P 点，最佳路线为红线  $\overset{\text{R}}{\text{L}}\overset{\text{P}}$ ，这时所越过的能垒最低，前进困难最小。

将路径  $R \overset{\text{RLP}}{\curvearrowright} P$  与反应体系位能之间的关系用平面坐标表示如下：



活化能  $E = N_0 \varepsilon$

$\varepsilon$  — 反应  $a + b - c \longrightarrow a - b + c$  跨越的能垒

$N_0$  — 阿佛加德罗常数

## 二、过渡状态理论的基本假定与要点

以简单反应  $A + B \rightarrow C + D$  为例

过渡状态理论认为： $A$ 、 $B$ 分子在接近过程中，先形成一种过渡态物质，即不稳定的活化络合物  $M_{\ddagger}$ ，这种活化络合物一方面能很快与反应物达成热力学平衡，另一方面可分解生成产物  $C$  和  $D$ ：



平衡常数：
$$K_{\ddagger} = \frac{C_{M_{\ddagger}}}{C_A \cdot C_B}$$

则反应速度即为  $M_{\ddagger}$  的分解速度（慢反应为速度控制步骤）：

$$v = k_{\ddagger} C_{M_{\ddagger}}$$

### 三、过渡状态理论的基本公式

反应速度为活化络合物的分解速度： $v = k_{\neq} C_{M_{\neq}}$

过渡状态理论认为： $M_{\neq}$  分解成产物是由于其化学键受震动而断裂所致，且该键不牢固只需振动一次即可断裂。

设键的振动频率为  $\nu$  (次·秒<sup>-1</sup>)，则每升、每秒内被分解掉的  $M_{\neq}$  的分子数即为反应速度：

$$v = \frac{1}{\left(\frac{1}{\nu}\right)} \cdot C_{M_{\neq}} = \nu \cdot C_{M_{\neq}}$$

又： $v = k_{\neq} C_{M_{\neq}}$

有： $k_{\neq} = \nu$

根据量子论： $\varepsilon = h\nu$

$\varepsilon$  — 振动的平均能量

$h$  — 普朗克常数

由能量均分原理可知，一振动自由度的能量为： $kT$  (即  $\frac{RT}{N_0}$ )

$$\text{则： } h\nu = kT = \frac{RT}{N_0}$$

$$\text{故： } v = \frac{RT}{N_0 h} \cdot C_{M_{\neq}}$$

$$\text{又： } K_{\neq} = \frac{C_{M_{\neq}}}{C_A \cdot C_B}, \quad C_{M_{\neq}} = K_{\neq} C_A \cdot C_B$$

而反应速度  $v = k_r C_A \cdot C_B$

$k_r$  — 反应速度常数

$$\text{且: } v = \frac{RTK_{\neq}}{N_0h} C_A \cdot C_B$$

$$\text{比较得: } k_r = \frac{RTK_{\neq}}{N_0h} \quad (\text{过渡状态理论的基本公式})$$

四、 $K_{\neq}$  的计算方法 (热力学方法)

$$\text{由热力学可知: } \Delta G^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$$

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T\Delta S^{\theta}$$

将上述公式应用到反应物与活化络合物的平衡中有:

$$\Delta G_{\neq}^{\theta} = -RT \ln K_{\neq}$$

$$K_{\neq} = e^{-\frac{\Delta G_{\neq}^{\theta}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta S_{\neq}^{\theta}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\neq}^{\theta}}{RT}}$$

$\Delta G_{\neq}^{\theta}$  — 标准活化自由焓

$\Delta S_{\neq}^{\theta}$  — 标准活化熵

$\Delta H_{\neq}^{\theta}$  — 标准活化焓

对于一般反应, 可以认为  $\Delta H_{\neq}^{\theta} \approx E$

$$\text{则: } k_r = \frac{RT}{N_0h} \cdot e^{-\frac{\Delta S_{\neq}^{\theta}}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

五、阿仑尼乌斯公式与两个反应速度理论的比较

$$\text{阿仑尼乌斯公式: } k_r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\text{碰撞理论: } k' = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$k_r = k' \cdot \frac{N_0}{1000}$$

对于多数反应，由于理论值与实际值差别较大，人们对此做了修正：

$$k' = PZ_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$P = 0 \sim 1$  称几率因子

$P$  包含了使真正有效碰撞数减低的各种因素，如空间取向限制、反应部位附近大基团的屏蔽作用及碰撞对能量传递需要的时间等。

过渡状态理论：
$$k_r = \frac{RT}{N_0 h} \cdot e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^{\theta}}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

比较得：
$$k_0 = \frac{PZ_0 N_0}{1000} = \frac{RT}{N_0 h} \cdot e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^{\theta}}{R}}$$

- ① 在阿仑尼乌斯公式中， $k_0$  被认为是与温度无关的常数，而比较得知， $k_0$  是与温度有关的量。
- ② 在碰撞理论中， $Z$  为“碰撞频率”，比较可知  $k_0$  与  $Z$  有关，故称  $k_0$  为“频率因子”。
- ③  $P$  值的变化与  $\Delta S_{\ddagger}^{\theta}$  大小有关。形成活化络合物相当于聚合， $\Delta S_{\ddagger}^{\theta}$  一般为负值，这表明形成活化络合物时体系的混乱度下降，因此相对减少了  $M_{\ddagger}$  形成的机会，从而降低了反应速度， $P$  值减少。

#### 课程思政教学设计

适时穿插介绍我国环境分析检测领域专家的事迹，不仅让学生懂得“科学没有国界，但科学家有自己的祖国”，更可以激发学生的学习热情。

(此页不够可加页)

## (第六章 电化学分析导论)

单元名称	第 6 章 电化学分析导论	课 时	2
<b>教学目标 和要求</b>	1.掌握电化学分析的基本概念及分类。 2.掌握电极的基本类型。 3.掌握电导分析法的基本原理及应用。 4.掌握电解分析法的基本原理及应用。 5.掌握库仑分析法的基本原理及应用。 6.培养务实、严谨的工作作风。		
<b>教学 重点难点</b>	重点： 1. 电极的基本类型。 2. 电解分析法的基本原理及应用。 难点： 1. 电解分析法的基本原理及应用。 2. 库仑分析法的基本原理及应用。		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
<b>教学资源</b>	1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
<b>学生自主 学习设计</b>	1.充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 2.查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 3.小组合作评价。		

## 第一节 电化学分析基础

### 一.电化学分析的分类

电化学分析法是研究电能和化学能相互转换的科学，其共同特点是：测定时将待测试作为化学电池的一个组成部分，研究在化学电池内发生的特定现象.利用试液中待测组分的含量与电化学参数如电位、电导、电流和电量等关系，进行定量或定性分析.

#### (1)第一类

根据试液中待测组分的浓度与电化学参数之间的关系直接测量某一电化学参数，求得待测组分的含量.（直接电位法、直接电导法、控制电位库仑法）；

#### (2)第二类

通过化学电池中某一电参数突变指示容量分析的终点。如电位滴定法、电流滴定法、电导滴定法。

#### (3)第三类

通过电极反应将试样中待测组分转入第2相,与其它组分分离的方法,如电解分析法.

### 二.电分析的特点

1. 仪器简单，价格便宜；
2. 灵敏度、准确度都很高，如极谱分析可达  $10^{-12}$  mol/L。
3. 分析浓度范围宽，能进行组成、状态、价态和相态分析，适用于各种不同体系，应用面广。
4. 由于在测定过程中得到的是电信号，易于实现自动化和连续分析。

### 三、电化学分析的基本概念

#### 1.化学电池

化学电池是进行电化学反应的场所，是实现化学能和电能相互转化的装置，通常有原电池、电解池和电导池.

#### 2.液体接界电位 $\phi_L$

教学过程  
设计

液体接界电位的存在影响了电池的可逆性和电动势的计算.实际工作中,在两个溶液间连接一个“盐桥”,可将液体接界电位消除或减小到 1~2mV,电动势计算时可忽略液体接界电位。

#### 四、电极的类型

##### 1.金属基电极

特点:电极电位的产生与氧化还原反应即与电子转移有关。

(1) 第一类电极: 由该金属浸入全有该金属离子的溶液组成, 如  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

(2) 第二类电极: 由金属, 该金属的难溶盐的阴离子组成。如  $\text{AgCl}/\text{Ag}$   
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

(3) 第三类电极: 金属与两种具有共同阴离子的难溶盐组成。如  
 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4|\text{CaC}_2\text{O}_4|\text{Ca}^{2+}$

(4) 零类电极: 由惰性金属与全有可溶性的氧化和还原物质的溶液组成的电极。如  $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}$

(5) 膜电极: 具有敏化膜并能产生膜电位的电极。如各种离子选择性电极。

##### 2.膜电极

膜电极是一类以固态或液态膜为传感器的指示电极。

### 第二节 库仑分析法

#### 一、库仑分析法的基本原理

库仑分析法是以法拉第电解定律为基础的电量分析法.法拉第电解定律有两方面的内容:

1.在电解过程中,阴极上还原物质析出的质量与所通过的电流强度和通电时间成正比。 $m_B=KQ=KI t$ , K—电化当量。

2.物质的电化当量 k 跟它的化学当量成正比,所谓化学当量是指该物质的摩尔质量 M 跟它的化合价的比值。电解液中每通入 1 法拉第的电量( $F=96485$  库仑), 则析出 B 的物质的量为  $n(\text{B}^{n+}/n)=1\text{mol}$ 。

$$\text{计算式: } m_B = QM(\text{B}^{n+})/nF = ItM(\text{B}^{n+})/nF$$

#### 二、电流效率

定义：指电解池流过一定电量后，某一生成物的实际重量与理论生成重量之比。

电流效率为 100%，才能正确地根据所消耗的电量求得析出物质的量，这是库仑分析法测定的先决条件。

### 三、库仑分析法的分类

#### 1.控制电位库仑法

控制电位库仑法是在控制工作电极电位的情况下，将待测物质全部电解，测量电解所需消耗的总电量。根据法拉第电解定律，得出待测物质的量。

#### 2. 恒电流库仑滴定法

向电解液中加入大量辅助电解质，恒电流下在电解池内部的工作电极上产生一种能与待测组分迅速定量反应的物质（滴定剂），反应完全时，用指示剂或其他方法指示终点。根据消耗的总电量（电流乘以电解时间），用法拉第电解定律计算被测组分的量。

#### 3. 库仑分析法的特点

（1）不需要配制标准溶液或使用基准物质，可以避免由于标准溶液的不准确引进的测定误差；

（2）不稳定的物质如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Mn}(\text{III})$ 、 $\text{Ag}(\text{II})$  等都可作为库仑滴定剂，大大扩大了分析范围；

（3）灵敏度 高可测定微量或痕量组分，检测的物质质量达  $10^{-5}\sim 10^{-9}$  g/mL 基准物测定；

（4）精密度和准确度高，RSD 约为 0.5%。

### 课程思政教学设计

提醒学生在实验过程中时刻牢记严谨求真的科学精神，在日常的作业、实验和项目设计等小事中严格要求自己，来不得半点马虎。

（此页不够可加页）

## (第七章 离子选择性电极分析法)

单元名称	第 7 章 离子选择性电极分析	课 时	2
<b>教学目标 和要求</b>	1.掌握离子选择性电极及分类。 2.掌握电极的性能及影响测量的主要因素。 3.掌握直接电位法及电位滴定法。 4.培养举一反三、纲举目张的能力。		
<b>教学 重点难点</b>	重点： 1. 离子选择性电极及分类。 2. 直接电位法及电位滴定法。 难点： 1. 电极的性能及影响测量的主要因素。 2. 直接电位法及电位滴定法。		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
<b>教学资源</b>	1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
<b>学生自主 学习设计</b>	1.充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 2.查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 3.小组合作评价。		

## 第一节 概述

以离子选择性电极为指示电极的电位分析法.

$$\text{电池的电动势} : E = \varphi_{+} - \varphi_{-} = \varphi_{\text{参}} - \varphi_{\text{指}}$$

电位分析法分为直接电位法和电位滴定法两大类 :

### 1.直接电位法

在平衡体系待测离子活度不发生变化的条件下,通过测量原电池的电动势,直接求出对电极起响应的待测离子的活度.

### 2.电位滴定法

在不断破坏旧平衡体系又不断建立新平衡体系下,通过测量滴定过程中的电动势变化,以确定终点的一种滴定分析法,测定的是待测物质的总浓度.

## 第二节 离子选择性电极及分类

### 教学过程 设计

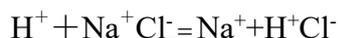
#### 一、非晶体膜电极

##### (一)玻璃电极的构造

它包括 pH 敏感膜、内参比电极 (AgCl/Ag) 内参比液带屏蔽的导线组成,玻璃电极的核心部分是玻璃敏感膜。

##### (二)玻璃电极的响应原理

纯的  $\text{SiO}_2$  制成的石英玻璃由于没有可供离子交换用的电荷质点,不能完成传导电荷的任务,因此石英玻璃对氢离子没有响应。然而在石英玻璃中加入碱金属的氧化物 (如  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 将引起硅氧键断裂形成荷电的硅氧交换点位,当玻璃电极浸泡在水中,溶液中的氢离子可进入玻璃膜与钠离子交换而占据钠离子的点位,交换反应为:



此交换反应的平衡常数很大,由于氢离子取代了钠离子的点位,玻璃膜表面形成了一个类似硅酸结构 ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) 的水化胶层。图 1 显示了玻璃膜表面与内部离子的分布情况。

内部溶液表面点位被 H <sup>+</sup> 交换	水化胶层 ←10 <sup>-4</sup> mm→ 点位为 H <sup>+</sup> 和 Na <sup>+</sup>	干玻璃层 ←0.1 <sup>-4</sup> mm→ 点位为 Na <sup>+</sup> 所占有	水化胶层 ←0.1 <sup>-4</sup> mm → 点位为 H <sup>+</sup> 和 Na <sup>+</sup> 所占有	外部溶液表面点位被 H <sup>+</sup> 交换
-----------------------------	---	---	--	-----------------------------

图 1 玻璃膜中离子分布图

$$E_{外} = k_{外} + 0.059 \lg \frac{a_{H^+_{外}}}{a'_{H^+_{外}}} \quad E_{内} = k_{内} + 0.059 \lg \frac{a_{H^+_{内}}}{a'_{H^+_{内}}}$$

式中， $a_{H^+_{外}}$ 、 $a_{H^+_{内}}$  为膜外和膜内溶液氢离子活度。

$a'_{H^+_{外}}$ 、 $a'_{H^+_{内}}$  为外水化胶层和内水化胶层中的氢离子活度

$k_{外}$ 、 $k_{内}$  为玻璃外，内膜性质决定常数。

若膜内外表面性质相同，则  $k_{外} = k_{内}$ ， $a'_{H^+_{外}} = a'_{H^+_{内}}$

$$E_{膜} = E_{外} - E_{内} = 0.059 \lg \frac{a_{H^+_{外}}}{a_{H^+_{内}}}$$

$$E_{玻} = E_{内参} + E_{膜}$$

$$E_{内参} = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.059 \lg a_{Cl^-}$$

$$\text{于是 } E_{玻} = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.059 \lg a_{Cl^-} + 0.059 \lg \frac{a_{H^+_{外}}}{a_{H^+_{内}}}$$

$a_{H^+_{内}}$  和  $a_{Cl^-}$  为常数

$$E_{玻} = k + 0.059 \lg a_{H^+_{外}} \quad \text{或 } E_{玻} = k - 0.059 \text{pH}$$

(三) 玻璃电报的特性 1、不对称电位：如果玻璃膜两侧溶液的 pH 相同，则膜电位应等于零，但实际上仍有一微小的电位差存在，这个电位差称为不对称电位。

2、碱差：pH > 10 或钠离子浓度较高的溶液时，测得的 pH 比实际数值偏低，这种现象称之为碱差（钠差）。

3、酸差：pH < 1，测得的 pH 值比实际值高。

(四) pH 的测定

测量电池如下：

Ag/AgCl, 0.1mol/L HCl|玻璃膜|试液式标准缓冲溶液||KCl (饱和), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg

电动势可用下式计算

$$\begin{aligned} E_{\text{电池}} &= E_{\text{SCE}} - E_{\text{玻}} + E_{\text{不对称}} + E_{\text{液接}} \\ &= E_{\text{SCE}} - E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{膜}} + E_{\text{不对称}} + E_{\text{液接}} \end{aligned}$$

在一定条件下， $E_{\text{SCE}}$ 、 $E_{\text{不对称}}$ 、 $E_{\text{液接}}$  及  $E_{\text{AgCl/Ag}}$  可视为常数合并  $k$

于是上式可写为

$$E_{\text{电池}} = k - 0.059 \lg a_{\text{H}^+}$$

或  $E_{\text{电池}} = k + 0.059 \text{pH}$

在实际中， $\text{pH}_x$  的测定是通过与标准缓冲溶液的  $\text{pH}_s$  相比较而确定的。

若测得标准缓冲溶液  $\text{pH}_s$  的电动势为  $E_s$ ，则

$$E_s = k + 0.059 \text{pH}_s$$

在相同条件下，测得未知溶液 ( $\text{pH}_x$ ) 的电动势为  $E_x$  则

$$E_x = k + 0.059 \text{pH}_x$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$

若以 pH 玻璃电极作为正极，饱和甘录电极作负极则

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_s - E_x}{0.059}$$

## 二、单晶体膜电极（氟电极）

### （一）F 电极的结构

它由内参比电极、内参比溶液、 $\text{LaF}_3$  单晶膜、电极杆屏蔽导线组成，氟电极的核心部分是  $\text{LaF}_3$  单晶膜。

### （二）F-电极的响应机理

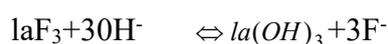
若将氟电极浸入待测试液中，由于氟离子的扩散而在电极表面形成双电层产生膜电位，其膜电位公式如下：

$$E_{\text{膜}} = 0.059 \lg \frac{a_{\text{F}^-_{\text{内}}}}{a_{\text{F}^-_{\text{外}}}}$$

氟电极的电位为  $E_{\text{F}} = E_{\text{内}} = E_{\text{膜}}$  ( $E_{\text{内}}$ —内参比电极电位)

$E_{\text{内}}$  和  $a_{\text{F}^-_{\text{内}}}$  为定值时，则  $E_{\text{F}} = k - 0.059 \lg a_{\text{F}^-_{\text{外}}}$

(三) F 电极的干扰, 主要干扰离子为 OH<sup>-</sup>



使用氟离子选择性电极时, 溶液的 pH 应控制在 5-6 之间, 离子选择电极定量的依据

$$E = k \pm \frac{0.059}{n} \lg a$$

其它类型电极

对于 Ag<sup>+</sup> 电极  $E = k + 0.059 \lg a_{Ag^+}$

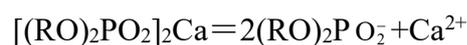
对于 S<sup>2-</sup> 电极  $E = k' - \frac{0.059}{2} \lg a_{S^{2-}}$

对于 Cu、Pb、Cd 电极

$$E = k + \frac{0.059}{2} \lg a_{M^{2+}}$$

### 三、液膜电极

液膜电极也称流动载体电极, 与玻璃电极不同, 其敏感膜不是固体, 而是液体, 如 Ca<sup>2+</sup> 选择电极其结构如图 9-5。电极内装有两种溶液, 一种是内部溶液 (0.1 mol·l<sup>-1</sup> (CaCl<sub>2</sub>)) 另一种是具有可交换点位的液体高子交换剂 [(RO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ca, 敏感膜将内参比溶液和试液隔开, 这时在每个界面将建立下述平衡:



$$Ca_{膜}^{2+} = Ca_{试液}^{2+}$$

膜电位与试液中 Ca<sup>2+</sup> 的活度有如下关系:

$$E_{膜} = k + \frac{0.059}{2} \lg a_{Ca^{2+}}$$

### 四、气敏电极

气敏电极是一种气体传感器, 常用于分析溶解水溶液中的气体。它的作用原理是利用待测气体与电解质溶液发生反应生成一种离子选择性电极响应的离子。由于这种离子的活度 (浓度) 与溶解的气体量成正比, 因此, 电极响应直接与试样中气体的活度 (浓度) 有关, 如 CO<sub>2</sub>



生成的 H<sup>+</sup> 可用 pH 玻璃电极检测。

## 五、酶电极

将生物酶涂布在离子选择性电极的敏感膜上，试液中待测物质受酶的催化发生化学反应产生能为离子选择性电极敏感膜所响应的离子，由此可间接测定试液中物质的含量。如

$$\text{Co}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightarrow{\text{脲酶}} 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$$
 产物铵离子在铵电极上产生电位的响应，从而间接测定了试样中脲的含量。

### 第三节 离子选择性电极的性能参数

#### 一、电位选择系数

(一) 电位选择系数 
$$E = k \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg(a_i + k_{ij}a_j^{n/a} + k_{ik}a_k^{n/b} + \dots)$$

式中 I 为被测离子，j 和 k 为干扰离子，a、b 分别是 j 和 k 离子所带的电荷数， $a_i$ 、 $a_j$  和  $a_k$  分别为 I 离子，j 离子和 k 离子的活度，n 为 I 离子的电荷数， $k_{ij}$  和  $k_{ik}$  为电位选择系数。

$K_{ij}$  表征了共存离子；对响应离子 I 的干扰程度。

电位选择系数愈小，电极对被测离子的选择性越好。

#### (二) 电位选择系数的测定方法

固定干扰法：配制一系列干扰离子 j 浓度相同而被测离子 i 浓度不同的溶液，将欲测的离子选择性电极插入各溶液中，测量相应的电位值然后将测得的电位值作图 ( $E - \lg a_i$ )，可得到曲线，如果 i、j 均为一价阳离子，则在标准曲线直线部分  $E_1 = k_1 + s \lg a_i$  在水平曲线部分  $E_2 = k_2 + s' \lg k_{ij} a_j^{n/a}$

若  $k_1 = k_2$ ， $s = s'$ ，且  $E_1 = E_2$  则 
$$k_{ij} = \frac{a_i}{a_j^{n/a}}$$

#### 二、线性范围和检测限

将离子选择性电极的电位（正）对响应离子活度的对数值作图，得到标准曲线，图中 AB 为离子选择性电极响应的线性范围。直线 AB 的斜率即为离子选择性电极的响应斜率，M 所对应的浓度为电极的检测限。

#### 三、响应时间

从参比电极与离子选择性电极同时接触试液时算起，直到电极电位值达到与稳定值相差 1 mV 所需的时间。

## 第四节 定量分析法

### 一、测量仪器

$$\text{测量误差} = \frac{R_{\text{电极}}}{R_{\text{电极}} + R_{\text{仪表}}} \times 100\%$$

### 二、浓度与活度

$$E = K \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln ai = K \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln fiCi$$

若总离子强度保持相同时，离子活度系数  $f_i$  保持不变，则  $\frac{RT}{nF} \cdot \ln fi$  视为

恒定，则上式可写为： $E = K' \pm \frac{RT}{nF} \ln Ci$  电位分析法中采用总离子强度调

节缓冲溶液(TISAB)的方法来控制溶液的总离子强度。

### 三、标准曲线法

将离子选择性电极与参比电极插入一系列已知的标准溶液中，测出相应的电动势，绘制标准曲线，用同样的方法测定试样溶液的 E 值，即可从标准曲线上查出被测溶液的浓度。

### 四、标准加入法

#### (一)一次标准加入法

$$E_x = K + S \lg C_x$$

若在试液中加入  $V_s$  的标准溶液，浓度为  $C_s$  则

$$E = K + S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \quad \Delta E = E - E_x = S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{(V_x + V_s) C_x} \quad 10^{\frac{\Delta E}{S}} = \frac{C_x V_x + C_s V_s}{(V_x + V_s) C_x}$$

$$\text{整理得: } C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left( 10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1}$$

当  $V_x \gg V_s$  时， $v_x + v_s \cong v_x$  则上式，可写成  $C_x = \frac{C_s V_s}{V_x} (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}$

#### (二)连续标准加入法

$$(V_x + V_s) 10^{\frac{E}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} (C_x V_x + C_s V_s)$$

$$\text{令 } 10^{\frac{K}{S}} = K' \quad \text{得 } (V_x + V_s) 10^{\frac{E}{S}} = K' (C_x V_x + C_s V_s)$$

$$\text{令 } (V_x + V_s) 10^{\frac{E}{S}} = 0 \quad \text{则 } K' (C_x V_x + C_s V_0) = 0 \quad C_x = - \frac{C_s V_0}{V_x}$$

## 五、测量误差

$$\Delta E = \pm \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta C}{C}$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad \Delta E = \frac{0.0257}{n} \cdot \frac{\Delta C}{C}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta C}{C} \times 100\% = (3900n \cdot \Delta E)\%$$

当  $\Delta E = \pm 0.001\text{V}$ ，一价离子相对误差  $\pm 3.9\%$ ，二价离子为  $\pm 7.8\%$

## 六、电位滴定法

电位滴定法是一种利用电位确定终点的分析方法，电位滴定法与直接电位不同，它是以测量电位的变化为基础的方法，不以某一确定的电位值为计算的依据。本节的重点与难点在于掌握判断滴定终点的方法。

### 1、方法原理

电位滴定法是根据电池电动势在滴定过程中的变化来确定滴定终点的一种方法。

### 2、确定终点的方法

#### (1) 用图解法确定终点

① E—V 曲线法；

②  $\frac{\Delta E}{\Delta V} - \bar{V}$  曲线法；

③  $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - \bar{V}$  曲线法；

#### (2) 二阶微商内插法确定终点

## 课程思政教学设计

很多测定技术方法虽然操作方式、工作状态不同，但基本原理是相同的。课程通过强调学生对基本概念和基本理论的掌握，达到举一反三、纲举目张的效果。

(此页不够可加页)

## (第八章 色谱分析法导论)

单元名称	第 8 章 色谱分析法导论	课 时	4
<b>教学目标 和要求</b>	1.了解色谱分析法的分类。 2.掌握色谱流出曲线的意义和色谱分析的基本理论。 3.掌握色谱分离方程。 4.挖掘我国色谱领域代表性科学家的事例与成就。		
<b>教学 重点难点</b>	重点： 1. 色谱分析的基本理论。 2. 色谱分离方程。 难点： 1. 色谱分析的基本理论。 2. 色谱分离方程。		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
<b>教学资源</b>	1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
<b>学生自主 学习设计</b>	1.充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 2.查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 3.小组合作评价。		

## 第一节 概述

### 一、色谱法简介

色谱法是 1901 年由俄国植物学家茨维特提出，最初的认识是在于它的分离价值，用于分离植物中的色素等有色物质。现代的发展，不再局限于有色物质，而且大量用于分离无色物质。

### 二、色谱法分类

按不同的条件有多种分离方法

#### (1) 按两相物理状态分类

用气体作流动相称为气相色谱，用液体作流动相称为液相色谱。

#### (2) 按固定相的形式分类

柱色谱  $\left\{ \begin{array}{l} \text{填充柱色谱} \\ \text{毛细管色谱} \end{array} \right.$       纸色谱：      薄层色谱：

#### (3) 按分离过程中物理化学原理分类

吸附色谱：如气—固吸附色谱、液—固吸附色谱

分配色谱：如气—液分配色谱、液—液分配色谱

按其它原理：离子色谱、凝胶色谱、亲和色谱

教学过程  
设计

## 第二节 色谱流出曲线及有关术语

### 1. 色谱分离过程

A、B 两组分组成的混合物，由载气携带进入色谱柱。由于 A、B 两组分在固定相和流动相之间的分配系数不同，当 A、B 两组分随载气沿柱出口方向不断移动时，就会产生差速迁移而逐渐分离。

### 2. 色谱常用术语

(1) 色谱峰：组分从色谱柱流出，检测器对该组分的响应信号随时间变化所形成的峰形曲线。

(2) 基线：仅有载气通过色谱柱时，检测响应信号随时间变化的曲线。稳定的基线应该是一条平行于时间坐标的直线。

(3) 色谱峰高  $h$ : 色谱峰顶点与基线之间的垂直距离

(4) 色谱峰区域宽度

标准偏差  $\delta$ : 它是 0.607 倍峰高处色谱峰宽度的一半

半高峰宽  $W_{1/2}$ : 峰高一半处对应的色谱峰宽  $W_{1/2} = 2.354\delta$

色谱峰底宽  $w_b$ : 色谱峰两侧拐点作切线与基线交点间距离  $w_b = 4\delta$

(5) 保留值

保留时间  $t_R$ : 组分通过色谱柱所需的时间

死时间  $t_0$ : 不被保留的组分从进样到色谱峰最大值出现的时间

调整保留时间  $t_R'$ : 扣除死时间后的保留时间  $t_R' = t_R - t_0$

保留体积  $V_R$ :  $V_R = t_R \cdot F_0$   $F_0$ —色谱柱出口载气流量

$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

死体积  $V_0$ :  $V_0 = t_0 F_0$

调整保留体积  $V_R'$ :  $V_R' = V_R - V_0$

相对保留值  $r_{z,1}$   $r_{z,1} = \frac{t_{R(2)}'}{t_{R(1)}'} = \frac{V_{R(2)'}}{V_{R(1)'}}$

### 第三节 色谱分离的基本理论

#### 1、分配平衡的基本概念

##### (1) 分配系数 $K$

在一定温度和压力下, 组分在固定相和流动相之间分配达平衡时的浓度之比, 称为分配系数 (distribution coefficient), 用“ $K$ ”表示。

##### (2) 分配比 $k$

组分在固定相和流动相之间分配达平衡时的质量之比, 叫分配比 (distribution ratio), 又称容量因子, 用  $k$  表示。

##### (3) 保留比 $R_s$

组分在柱内的平均线速率  $u_L$  与相同条件下流动相在该柱内的平均线速率  $u$  之比称为保留比, 也称为滞留因子, 用  $R_s$  表示。

保留比反映了组分在流动相中的分配比例。例如, 某组分完全不被固定相滞留, 则  $t_R = t_M$ ,  $R_s$  值为 1, 即该组分 100% 分配在流动相中。

(4) 分配比  $k$ 、分配系数  $K$  与选择因子  $\alpha$  的关系

$$\alpha = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{V'_{R(2)}}{V'_{R(1)}} = \frac{k_{(2)}}{k_{(1)}} = \frac{K_{(2)}}{K_{(1)}}$$

2、塔板理论

塔板理论从热力学平衡的角度解释为什么流出曲线呈正态分布，论证了保留值与分配比的关系，引入理论塔板数作为衡量柱效率的指标，是半经验理论。

塔板理论的基本假设：

(1) 组分开始都进入第零块塔板，分子纵向扩散可忽略，流动相按前进方向通过色谱柱；

(2) 进入色谱柱的流动相不连续，每次进入的体积为一个塔板体积  $\Delta V$ ；

(3) 在每块塔板上，待测组分在两相间可瞬间达到分配平衡；

(4) 分配系数  $K$  在所有塔板上都相同，是常数，与组分在塔板中浓度无关。

由上述假设，分离过程中，该组分的分布可计算如下：

开始时，若  $m=1\text{mg}$  的该组分加到第零号塔板上，分配平衡后，由于  $K=1$ ，故  $n_m=n_s=0.5$ 。当一个板体积 ( $1\Delta V$ ) 的载气以脉动形式进入 0 号板时，就将流动相中含有  $n_m$  部分的组分顶到 1 号板上。以后第零号塔板上每进入 1 个  $\Delta V$  体积的流动相，各塔板的流动相均向前移动一个塔板体积，并重新在两相间建立分配平衡，直至流出色谱柱。经  $N$  次分配平衡后，在各塔板上组分质量的分布遵循  $(m_s+m_m)^N$  二项式展开式。

$$n = \frac{L}{H} \quad n \text{ 理论塔板数}$$

根据色谱图可计算出  $n$

$$n = 5.54 \left( \frac{t_R}{w_{y2}} \right)^2 = 16 \left( \frac{t_R}{w_b} \right)^2$$

实际塔板数  $n_{\text{eff}}$

$$n_{\text{eff}} = \frac{L}{H_{\text{eff}}} = 5.54 \left( \frac{t'_R}{w_{y2}} \right)^2 = 16 \left( \frac{t'_R}{w_b} \right)^2$$

3、速率理论

这是荷兰学者范第姆特于 1956 年提出的色谱过程动力学理论。

$$H = A + \frac{B}{u} + C_u$$

A、B、C 为常数，分别代表涡流扩散项、分子扩散项和传质阻力项系数

(1) 涡流扩散项 A: 组分在气相中形成紊乱的类似“涡流”的流动而引起色谱峰变宽

$$A = 2\lambda d_p$$

(2) 分扩散项  $B/u$ : 组分在色谱柱内运动，存在浓度梯度，引起色谱峰变宽

$$B = 2\gamma D_g$$

(3) 传质阻力项  $C_u$ : 包括气相传质和液相传质

$$C_g = \frac{0.01R^2}{(2+R)^2} \cdot \frac{d_p}{D_g} \quad C_l = \frac{2}{3} \cdot \frac{R}{(1+R)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_l}$$

(4) 载气流速  $u$  对  $H$  影响

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad \text{微分后}$$

$$\frac{dH}{du} = -\frac{B}{u^2} + C = 0$$

$$u = \sqrt{\frac{B}{C}} \quad H_{\min} = A + 2\sqrt{BC}$$

### 第三节 色谱基本分离方程

#### 1. 分离度 $R$

相邻两组分色谱峰保留值之差与两组分色谱峰底宽度平均值之比

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(w_{b(1)} + w_{b(2)})} = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{w_{b(1)} + w_{b(2)}}$$

#### 2. 色谱基本分离方程式

设相邻两色谱峰峰底宽度相等 即  $w_{b(1)} = w_{b(2)}$

$$R = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(w_{b(1)} + w_{b(2)})} = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{w_{b(2)}} = \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{w_{b(2)}}$$

将上述代入式 
$$R = \frac{\sqrt{n_{\text{eff}}}}{4} \cdot \frac{t'_{R(2)} - t'_{R(1)}}{t_{R(2)}} = \frac{\sqrt{n_{\text{eff}}}}{4} \cdot \frac{r_{2,1} - 1}{r_{2,1}}$$

#### 课程思政教学设计

挖掘我国色谱领域代表性科学家的事例与成就，使学生明白“家是最小国，国是最大家，家是国的基础，国是家的延伸”，以此培养学生的爱国主义精神与文化自信。

## (第九章 气相色谱法)

单元名称	第 9 章 气相色谱法	课 时	4
<b>教学目标 和要求</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.掌握气相色谱的分离原理及特点。</li> <li>2.掌握气相色谱仪的结构及使用。</li> <li>3.了解气相色谱的固定相。</li> <li>4.掌握检测的种类及相应的用途。</li> <li>5.掌握气相色谱的定性和定量分析方法。</li> <li>6.了解气相色谱的应用。</li> <li>7. 培养学生“求真务实”、“科学严谨”的作风。</li> </ol>		
<b>教学 重点难点</b>	<p>重点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 气相色谱的分离原理。</li> <li>2. 气相色谱仪的结构及使用。</li> <li>3. 气相色谱的定性和定量分析方法。</li> </ol> <p>难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 气相色谱仪的结构及使用。</li> <li>2. 气相色谱的定性和定量分析方法。</li> </ol>		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	<p>采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。</p>		
<b>教学资源</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013</li> <li>2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社</li> <li>3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编</li> </ol>		
<b>学生自主 学习设计</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。</li> <li>2.查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。</li> <li>3.小组合作评价。</li> </ol>		

## 第一节 气象色谱法导论

### 一、气相色谱法特点

- 1.选择性好：它是将待测物质先进行分离、然后检测
- 2.柱效高
- 3.灵敏度高：气相色谱可检测 $10^{-11} \sim 10^{-13}$  g 的物质

### 二、气相色谱仪

主要包括五大系统

- 1.气路系统：它是载气连续运行的密闭管路系统，结与路系统的要求是密封性好流速稳定。一般用皂膜流量计测得柱后载气流量 F。
- 2.进样系统：将试样快速而定量的加到色谱柱头上
- 3.分离系统：主要是在色谱柱内完成试样的分离，有填充柱和毛细管柱两种
- 4.温度控制系统：对气化室，色谱柱和检测器部件的温度进行设定和控制。
- 5.检测记录系统：主要是检测器和记录仪组成，检测器是将组分的浓度或质量大小转变成电信号，常见的有四种检测器。

## 教学过程 设计

#### (1)热导检测器(TCD)

它由金属池体和装入池体内两个完全结称孔道内的热敏元件所组成，是基于被分离组分与载气的导热系数不同进行检测。是一种非破坏检测器，对各种物质都有响应。

#### (2)氢火焰电离检测器(FID)

主要有离子室、火焰喷嘴极化电极和吸集极构成，根据含碳有机化合物在氢火焰中发生电离原理进行检测。对有机化合物有高的灵敏度。

#### (3)电子捕获检测器(ECD)

由两个电极和筒状的 $\beta$ 放射源( $^{63}\text{Ni}$ )组成，带电负性组分进入电离室后，捕获低能量的自由电，使基始电流下降，电流下降值与进入检测器的电负性组分含量成正比。

#### (4)火焰光度检测器(FPD)

主要对含硫、磷化合物有选择性响应，硫的检测波长 394nm，磷的检测波长 526nm。

### 三、气相色谱流动相和固定相

#### 1.流动相(载气)

常用的载气有氢、氮、氩、氦等惰性气体。一般用热导检测器时，使用氢、氦气体，其它检测器使用氮气，作为载气的气体要求纯度高。

#### 2.固体固定相

固体固定相是表面有一定活性的固体吸附剂，如活性炭、硅胶、氧化铝分子筛等，不同的分析对象选用不同的吸附剂。

#### 3.液体固定相

由固定液和载体组成。固定液均匀的涂布在载体表面。

载体：要求比表面积大，化学稳定性和热稳定性好，颗粒均匀，有一定的机械强度。

固定液：高沸点有机液体，要求有适当的溶解性能，选择性好，挥发性小，热稳定性好，化学稳定性好等。

## 第二节 气相色谱法的定性与定量分析

### 一、试样的预处理

化学衍生化，通过合适的化学反应，改变组分的色谱的分离性质，将极性过强，挥发性过低或稳定性不好的物质转化成稳定性好和易挥发的衍生物。

裂解色谱技术：将一些难挥发的固体试样在裂解器中裂解成低分子碎片后，再由载气带入色谱柱进行分析。

### 二、定性分析

色谱法主要利用保留值定性，但在很多情况下，仍需借助其它手段。

(1)利用保留值与书籍物质对照定性，包括以下方法：

利用保留时间定性

利用峰高增量定性

利用双色谱系统定性

(2)利用保留值经验规律定性

(3)根据文献保留数据定性

### 三、定量分析

气相色谱定量分析的依据是被测组分的质量与其色谱峰面积成正比

即  $m_i = f_i A_i$

#### (1)峰面积测量

峰高乘半峰宽  $A = 1.06hw_{y_2}$

或峰高乘平均峰宽  $A = \frac{1}{2}h(w_{0.15} + w_{0.85})$

#### (2)定量校正因子

绝对校正因子  $f_i = \frac{m_i}{A_i}$

相对校正因子  $f'_i = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i A_s}{m_s A_i}$

#### (3)定量方法

归一化法  $w_i = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_m f_m} \times 100\%$

内标法：在一定量的试样中，加入一定量的内标物，根据待测组分和内标物峰面积及内标物质质量计算待测组分质量的方法。

标准曲线法：即外标法，同前。

### 课程思政教学设计

强调正确的实验操作技能、实事求是和科学处理实验数据，融入社会主义核心价值观诚信、公正的原则，培养学生“求真务实”、“科学严谨”的工作作风。

## (第十章 高效液相色谱法)

单元名称	第 10 章 高效液相色谱法	课 时	4
<b>教学目标 和要求</b>	1.掌握液相色谱的分离原理及特点。 2.掌握液相色谱仪的结构及使用。 3.了解液相色谱的固定相。 4.掌握检测的种类及相应的用途。 5.掌握液相色谱的定性和定量分析方法。 6.了解液相色谱的应用。 7、掌握不同仪器分析方法的类比法。		
<b>教学 重点难点</b>	重点： 1. 液相色谱的分离原理。 2. 液相色谱仪的结构及使用。 3. 液相色谱的定性和定量分析方法。 难点： 1. 液相色谱仪的结构及使用。 2. 液相色谱的定性和定量分析方法。		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。		
<b>教学资源</b>	1.《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013 2.《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社 3.《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编		
<b>学生自主 学习设计</b>	1.充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。 2.查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。 3.小组合作评价。		

教学过程  
设计

一、高效液相色谱的特点

采用高压泵输送流动相，梯度洗脱，可在柱后直接检测流出液成分，通过改变溶剂极性或强度进而改变色谱柱效能，分离选择性和组分的容量因子，实现改善色谱系统分离度的目的。

二、高效液相色谱仪

1.高压输液系统，是提供足够恒定的高压，使流动相以稳定的流量快速渗透通过固定相。

2.进样系统 一般采用旋转式六通阀在高压下进样。

3.分离系统 在液相色谱柱中完成。

4.检测系统

液相色谱常见检测器有：紫外光度检测器，示差折光检测器、荧光检测器电化学检测器。

三、高效液相色谱的类型

根据固定相和分离机理的不同，高效液相色谱如下几种类型

1.液—固吸附色谱：基于各组分在固体吸附剂表面上具有不同吸附能力而进行分离。

2.液—液分配色谱：组分在两相间经过反复多次分配各组分间产生差速迁移，从而实现分离。

3.化学键合相色谱：通过共价键将有机固定液结合到硅胶载体表面得到各种性能的固定相。

4.离子交换色谱：离子交换树脂上可电离的离子与流动相中带相同电荷的组分离子进行可逆交换，由于亲和力的不同彼此分离。

5.离子色谱：用离子交换树脂作为固定相，电解质溶液为流动相，用电导检测器检测。

6.凝胶色谱：基于试样中各组分分子的大小和形状不同来实现分离。

课程思政教学设计

在讲述液相色谱时，采用类比法结合气相色谱讲解，既能快速的掌握知识点，又能启发学生的科学思维。理工科课程蕴含着大量的科学思维与方法论，其中类比法就是科学研究中的常用方法，也是一种认知事物的哲学智慧。

## (第十一章 高效毛细管电泳和毛细管电动色谱分析法)

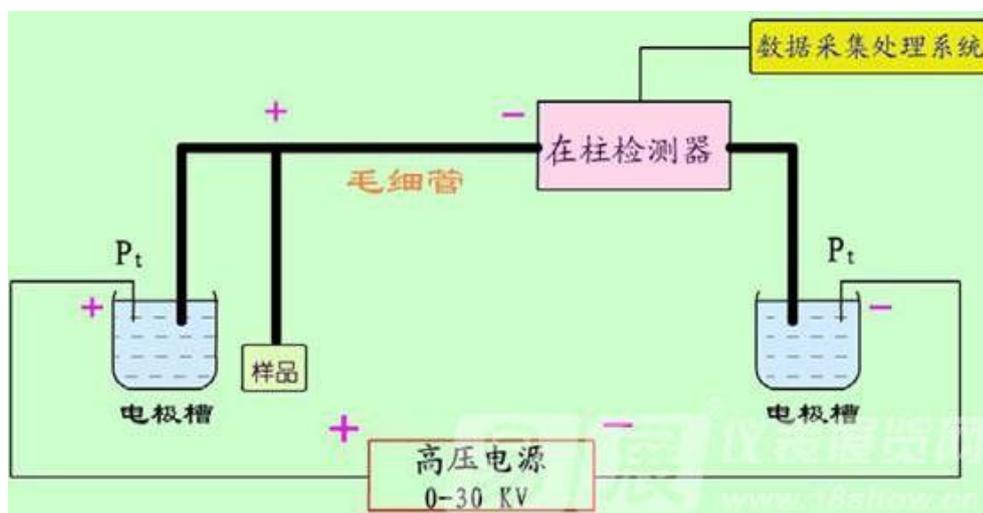
单元名称	第 11 章 毛细管电泳和毛细管电动色谱分析法	课 时	2
<b>教学目标 和要求</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 毛细管电泳分离原理和过程。</li> <li>2. 毛细管电泳的特点、分类，毛细管电泳仪器的主要组成。</li> <li>3. 毛细管电泳分析的基本理论和基本术语。</li> <li>4. 分离效率的参数及谱带展宽的影响因素（流型、自热、扩散和吸附）。</li> <li>5. 毛细管电泳的基本分离模式。</li> <li>6. 毛细管区带电泳及其操作条件的选择；毛细管电动色谱。</li> <li>7. 掌握好类比法这，用类推的方法来更好地进行科学研究。。</li> </ol>		
<b>教学 重点难点</b>	<p>重点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 毛细管电泳分离的基本原理。</li> <li>2. 毛细管电泳的基本分离模式。</li> </ol> <p>难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 毛细管电泳分离的基本原理。</li> <li>2. 毛细管电泳的基本分离模式。</li> </ol>		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	<p>采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。</p>		
<b>教学资源</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013</li> <li>2. 《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社</li> <li>3. 《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编</li> </ol>		
<b>学生自主 学习设计</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。</li> <li>2. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。</li> <li>3. 小组合作评价。</li> </ol>		

## 一、毛细管电泳的基本原理

电泳是指电解质中带电粒子在电场力作用下，以不同的速度向电荷相反方向迁移的现象。

高效毛细管电泳（HPCE），是指离子或带电粒子以毛细管为分离室，以高压直流电场为驱动力，依据样品中各组分之间迁移速度和分配行为上的差异而实现分离的液相分离分析技术。由于毛细管内径小，表面积和体积的比值大，易于散热，因此毛细管电泳可以减少焦耳热的产生，这是与传统电泳技术的根本区别。

教学过程  
设计



毛细管

HPCE 实际上包含电泳、色谱及其相互交叉的内容，是分析科学中继高效液相色谱之后的又一重大进展，它使得分离分析科学从微升级水平进入到纳升级水平，并使得细胞的分析，乃至单分子的分析成为可能。尤其是对样品珍贵，取样极少的生物大分子，毛细管电泳具有绝对的优势。

其突出特点是：

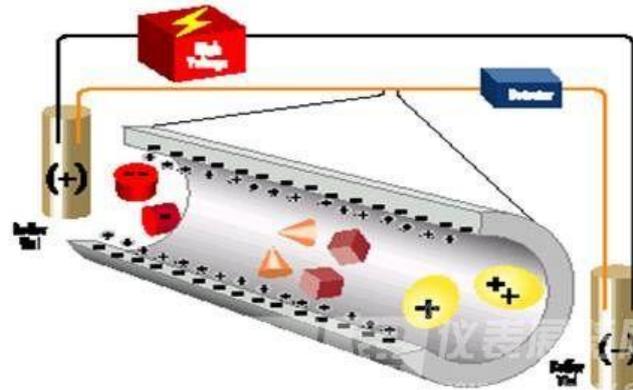
- (1) 所需样品量少；
- (2) 分析速度快，分离效率高，分辨率高，灵敏度高；
- (3) 分离模式多，开发分析方法容易；
- (4) 溶剂用量少，经济、环保；
- (5) 应用范围极广。

毛细管电泳技术可用于分离分析多种组分，如核酸/核苷酸、蛋白质/多肽/氨基酸、糖类/糖蛋白、酶、碱氨基酸、微量元素、小的生物活性分子等的快速分析，以及 DNA 序列分析和 DNA 合成中产物纯度测定等，还可用于碱性药物分子及其代谢产物、无机及有机离子/有机酸、手性化合物、单细胞分析、药物与细胞的相互作用和病毒的分析。

毛细管电泳依分离模式不同，可分为：毛细管区带电泳（CZE）、毛细管胶束电动色谱（MECC/MCKC）、毛细管凝胶电泳（CGE）、毛细管等电聚焦（cIEF）、亲和毛细管电泳（ACE）、毛细管电色谱（CEC）。下面以最常用的毛细管区带电泳（CZE）为例，探讨毛细管电泳原理及分析策略。

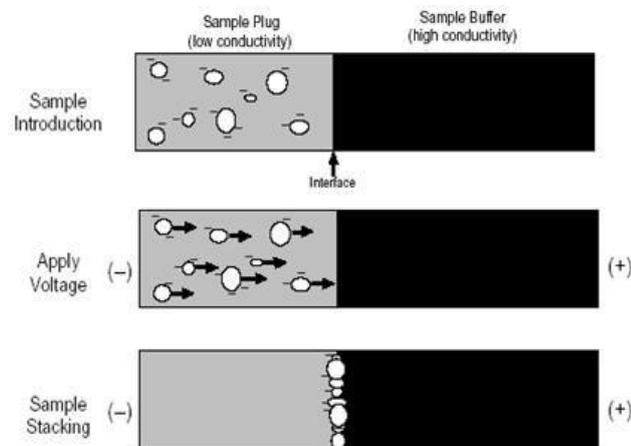
## 二、毛细管区带电泳

样品在电解液中泳动,根据物质荷/质比差异分离，比值愈大跑得愈快。



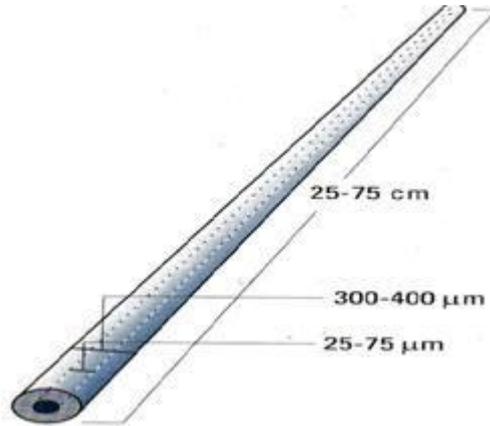
毛细管带电泳

毛细管区带电泳的进样方式有三种，分别为压力进样、电动进样、浓缩进样，如下图：



方式

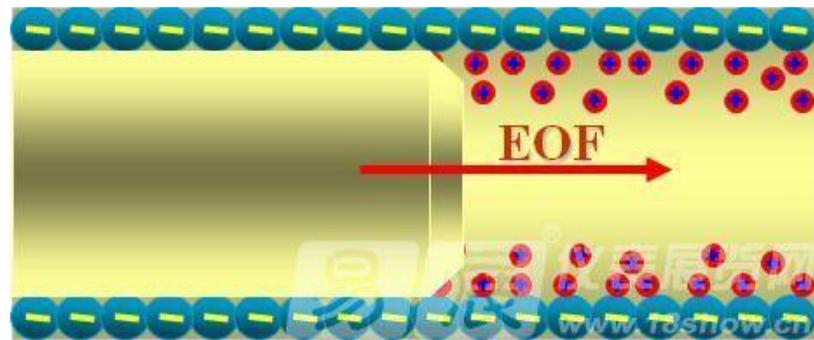
常用毛细管规格如图示，毛细管分非涂层毛细管（裸管）和内壁涂层毛细管（涂层管）两类。



分类

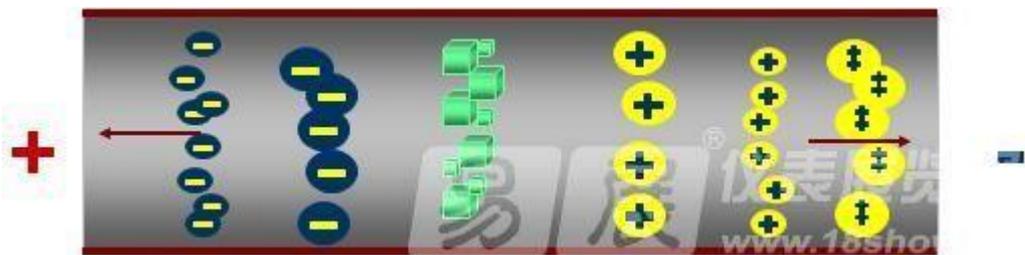
非涂层毛细管-电渗流的概念（电渗流是 CE 中最大的驱动力来源之一）：电渗流是毛细管内壁表面电荷所引起的管内液体的整体流动，来源于外加电场对管壁溶液双电层的作用。

电渗流的特点：



特点

纯电泳状态：



电渗流的正面作用：

1.增加分离速度；2.使得正、负电荷物质同时分离。

电渗流的负面作用：

1.减少分离时间和分离有效距离；2.电渗流波动影响了迁移时间重复性。

影响电渗流的因素：

1.PH 值： PH 值越高，电渗流越大。 2.离子强度：离子强度越高，电渗流越小。 3.缓冲溶液添加剂：离子型表面活性剂、有机溶剂、环糊精

控制电渗流的三个重要手段：

1.采用涂层毛细管，消除电渗流的影响；2.改变 pH，从而调整电渗流的大小。pH<3 时电渗流很低；当 pH>10 以后，电渗流基本不增加；3.添加剂：有机溶剂可以降低电渗流的大小，从而增加分离的有效距离；表面活性剂可以彻底改变电渗流的方向和大小，主要是在阴离子分析时使用。

CZE 中缓冲溶液的影响和选择：

1.在所选的 pH 范围内有较强缓冲能力；2.在检测波长处有低的紫外吸收；3.小的淌度（即大体积、低电荷离子）以降低所产生的电流。

那些被称为生物“优良缓冲液”的，如 Tris, borate, CAPS 等特别有用，因为这些缓冲溶液中的离子一般较大，能够在较高浓度下使用而不会产生大的电流，但一个潜在的缺点是这些大的缓冲离子有强的紫外吸收。

常用的 CE 缓冲体系：

1.磷酸钠体系：宽缓冲范围；2.硼酸钠体系：高 pH 范围；3.Tris-HCl 体系：低 pH 范围；4.醋酸-醋酸铵体系：CE/MS 常用体系

### 三、CZE 分离条件的选择

1.毛细管类型--涂层还是非涂层？

2.毛细管长度--长毛细管还是短毛细管？

3.缓冲液体系--种类和 pH 值

### 四、分离条件选择流程

第一步，尽可能多地了解分离样品的类型、来源、组成及其性质；

第二步，根据样品的可能性质和来源，选择分离模式，若无样品信息可先选 CZE；

第三步，根据样品性质确定检测方法，一般先选直接紫外吸收；

第四步，确定样品处理方式，包括衍生方案以及离心过滤除蛋白等；

第五步，根据样品解离常数计算最佳 pH，或利用 75 $\mu$ mID 毛细管和磷酸缓冲

体系确定 pH 范围;

第六步, 根据所需 pH 构建缓冲体系, 包括进一步优化 pH、缓冲试剂浓度等;

第七步, 优化其他操作参数, 如毛细管尺寸、分离电压和温度等;

第八步, 确定是否需要使用添加剂和使用非水溶剂;

第九步, 确定是否需要换用其他分离模式。

在毛细管电泳条件选择中, 还应充分注意下列操作事项:

①最好对样品和缓冲液进行过滤或离心处理。

②毛细管的洗涤或平衡, 与缓冲体系、pH 以及柱子有关。磷酸根与石英和玻璃之间存在慢相互作用, 需要延长平衡或冲洗时间, 处理的时间应由分离重现性决定。

③欲降低缓冲液的电导, 应尽量使用所谓的“生物缓冲试剂”; 欲降低检测背景, 则应尽量使用无机缓冲试剂。

④欲保持分离重现, 要尽量采用相同的条件, 包括毛细管、缓冲液、温度、电压、洗涤等。

#### 五、各类物质的分离要点

1.阴离子及有机酸: 此类物质没有紫外吸收, 要采用间接检测法; 间接紫外法一般以铬酸钠等物质作为背景吸收物; CTAB 通常用作电渗流反向剂, 以加速出峰, 提高峰的尖锐度; 要使用反向极性分离

2.阳离子及金属离子的分离: 此类物质没有紫外吸收, 要采用间接检测法; 间接紫外法一般以氨基吡啶等物质作为背景吸收物; 与阴离子不同的是阳离子的分析不需要在缓冲溶液中添加电渗流反向试剂; 不需使用反向极性分离

3.易电离有极性的化合物: 一般采用长 60cm 的毛细管; 分离的最佳 pH 在分析物 pKa 正负 1 左右; 通常不需要添加剂

4.弱极性物质和水溶性差的物质 (一些中药成分、农药等): 注意分析物的溶解性, 防止在毛细管中的沉淀; 通过有机溶剂的添加, 提高分析物在 buffer 中的溶解度; 添加 SDS, 增加溶解度; 降低样品中分析物的浓度, 延长 ramp time 也可以防止分析物的析出

5.还原性的单糖、寡糖和多糖 (葡萄糖、半乳糖等及其聚合物): 通常无紫外和荧光, 注意检测问题; 可用 APTS 等衍生试剂衍生, 使其带上电荷和

紫外/荧光基团；多糖也可以采用末端吸收来检测（180-200nm），不需要衍生化处理，但是要尽量采用高 pH 使得羟基部分电离带电

6.非还原性的单糖、寡糖和多糖：很难采用衍生的方法检测，通常对单糖和寡糖采用间接检测法；对多糖采用末端吸收的方法来检测；通常采用高 pH 使得羟基部分电离带电；高 pH 缓冲液还有防止多糖在毛细管内壁吸附的作用

7.单链核苷酸、双链核苷酸片断及 PCR 产物：容易在毛细管内壁吸附，通常需要使用涂层管或者对毛细管进行动态涂层；分子筛原理，凝胶的种类和浓度决定了分辨率的最佳范围和大小

8.多肽及蛋白质：一般来说小的肽段不需要考虑在毛细管内壁的吸附问题；对于大的肽段和蛋白质一定要考虑在毛细管内壁的吸附，可采用极端 pH 和涂层毛细管的方法来避免吸附；在使用极端 pH 条件的时候，通常都是用正向电压分离；在使用涂层毛细管时通常没有电渗流，而蛋白是两性物质，需要仔细考虑使用涂层管时的分离极性

#### **课程思政教学设计**

与前述色谱分析技术进行类比，掌握好类比法这一进入一个陌生领域时的重要桥梁，用类推的方法来更好地进行科学研究。

## (第十二章 核磁共振波谱法及质谱法)

单元名称	第 12 章 核磁共振波谱法及质谱法	课 时	2
<b>教学目标 和要求</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 理解核磁共振法的基本原理，掌握自旋核在磁场中的行为以及核磁共振的产生。</li> <li>2. 了解核磁共振中的弛豫过程。</li> <li>3. 了解核磁共振波谱仪的类型和仪器各主要部分的构造及作用。</li> <li>4. 理解化学位移的产生，掌握化学位移的表示以及影响化学位移的因素。</li> <li>5. 熟悉常见质子的化学位移。</li> <li>6. 掌握自旋偶合，自旋分裂和 n+1 规律。</li> <li>7. 始终储备知识，坚持活到老学到老。</li> </ol>		
<b>教学 重点难点</b>	<p>重点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 核磁共振法的基本原理；</li> <li>2. 质谱法的基本原理。</li> </ol> <p>难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 核磁共振氢谱一级图谱的解析；</li> <li>2. 质谱的解析。</li> </ol>		
<b>教学方 式、方法 和手段</b>	<p>采用讲授法（通过简明、生动的口头语言向学生系统地传授知识、发展学生智力的方法）、讨论法（全体学生都参加活动,可以培养合作精神,集思广益、互相启发）、任务引导法（给定目标任务，指导学生阅读教科书、参考书探索答案）等方法开展教学。充分发挥网络资源教学的重要作用。</p>		
<b>教学资源</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 《新编仪器分析》第五版，高向阳主编，科学出版社，2013</li> <li>2. 《新编仪器分析实验》，高向阳主编，科学出版社</li> <li>3. 《新编仪器分析学习指导》，高向阳主编</li> </ol>		
<b>学生自主 学习设计</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 充分利用教材资源，认真阅读课本，完成思考题任务。</li> <li>2. 查找各类资源，完成自主学习任务单的问题。</li> <li>3. 小组合作评价。</li> </ol>		

## 第一节 核磁共振基本原理

一、原子核磁性 大多数原子核都有自旋现象，具有核自旋角动量(P)，自旋产生磁场具有核磁矩( $\mu$ )

$$\mu = \gamma \cdot p \quad \gamma \text{ 为磁旋比}$$

自旋角动量 p 是量子化的 
$$p = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

则 
$$\mu = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

I=0 时，原子没有自旋现象

二、核自旋能级和核磁共振

1.核自旋能级：有自旋现象的原子核，在外磁场  $B_0$  中，由于磁矩 $\mu$ 和磁场的相互作用，核自旋取向数有 $(2I+1)$ 个。角动量在 Z 轴上分量  $P_z$

$$P_z = m \frac{h}{2\pi}$$

同理 
$$\mu_z = \gamma \cdot m \frac{h}{2\pi}$$

各能级能量为 
$$E = -\mu_z B_0$$

由低能级( $E_1$ )向高能级( $E_2$ )跃迁时，所需能量为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \mu B_0 - (-\mu B_0) = 2\mu B_0$$

2.核磁共振

磁性核一面自旋另一面又以自旋轴以一定角度围绕外磁场方向进行回旋运动，这种运动称为拉莫尔进动。它有一定的回旋频率 $\nu_0$ 。当射频的频率正好等于自旋进动频率时，自旋的核就会吸收射频，从低能级跃迁至高能级，这种现象称核磁共振。

$$2\mu B_0 = h\nu \quad \text{则} \quad \nu = \frac{2\mu B_0}{h}$$

对于  $I = \frac{1}{2}$  
$$\nu = \frac{\nu B_0}{2\pi}$$

三、核自旋能量分布和弛豫

当核置于磁场后，处于低能态核和处于高能态核的分布，可以玻尔兹曼分布定律计算。高能态核往往是通一些非辐射途径回到低能态，这种过程叫

教学过程  
设计

核自旋弛豫。它有两种形式即自旋—晶格弛豫和自旋—自旋弛豫。

## 第二节 核磁共振波谱主要参数

### 一、化学位移

#### 1.屏蔽常数和化学位移

核自旋时，核周围的云也随之转动，在外磁场作用下，会感应产生一个与外加磁场方向相反的次级磁场，使外磁场减弱，这种作用称为屏蔽效应。由于氢核具有不同的屏蔽常数 $\sigma$ ，引起外磁场或共振频率的移动这种现象称为化学位移。

一般采用相对化学位移来表示

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_s}{\nu_0} \times 10^6$$

$\nu_x$  试样的共振频率

$\nu_s$  标准物质共振频率

对于 H 核，采用的标准物质是四甲基硅烷(TMS)其 $\delta=0$

#### 2.影响化学位移的因素

与氢核相连的原子或原子团电负性越强，使氢核周围电子云密度降低，产生去屏蔽效应；元素的电负性越大，去屏蔽效应越大，氢核的化学位移 $\delta$ 值越大。

化学键的磁各向异性影响化学位移。

### 二、偶合常数

#### 1.自旋偶合和自旋裂分

相邻氢核之间发生的自旋相互作用称为自旋—自旋偶合。

这种自旋偶合，会引起共振峰的分裂，使谱线增多，简称自旋裂分。

#### 2.偶合常数 J

由自旋偶合作用产生的多重峰，裂分峰的间距称为偶合常数

以 J 表示单位为  $\text{H}_2$ ，J 值的大小表示氢核间相互偶合作用的强弱。

## 第三节 核磁共振波谱仪

按扫描方式不同，可分为两大类

### 一、连续波核磁共振仪

指射频的频率或外磁场的强度是连续变化的，即进行连续扫描一直到被测的核依次被激发发生核磁共振。

### 二、脉冲傅里叶变换核磁共振仪

采用恒定的磁场，用一定频率宽度的射频强脉冲辐照试样，激发全部欲观测的核，得到全部共振信号。当脉冲发射时，试样中每种核都对脉冲单个频率产生吸收。

## 第四节 质谱分析法

质谱是确定化合物分子量的有力手段，它不仅能够准确测定分子的质量而且可以确定化合物的化学式和进行结构分析。本章内容包括质谱分析法原理、质谱图和主要离子峰以及质谱分析法的应用。

### 一、质谱分析法基本原理

用高速电子来撞击气态分子或原子，将电离后的正离子加速导入质量分析器中，然后按质荷比( $m/z$ )的大小顺序进行收集和记录，即得到质谱图。

根据质谱峰的位置进行物质的定性和结构分析，根据峰的强度进行定量分析。

### 二、质谱仪器

#### 1.高真空系统

为了降低背景以及减少离子间或离子与分子间的碰撞，离子源，质量分析器及检测器必须处于高真空状态。

#### 2.进样系统

有间接进样、直接进样、色谱进样三种方式

#### 3.离子源

使试样分子或原子离子化，同时具有聚集和准直作用，使离子汇聚成具有一定必何形状和能量的离子束。

#### 4.质量分析器

将离子源产生的离子按  $m/z$  的大小分离聚集，种类较多，有单聚集质量分析器，双聚集质量分析器，四极滤质器。

### 三、质谱图与质谱表

质谱图是以质荷比  $m/z$  为横坐标，离子强度为纵坐标来表示质谱数据。

质谱表是用表格形式表示质谱数据。

### 四、质谱中主要离子峰

#### 1. 分子离子峰

分子受电子束轰击后，失去一个电子而生成的离子  $M^+$  称为分子离子。

#### 2. 碎片离子峰

当电子轰击的能量超过分子离子电 所需要的能量时，可能使分子离子的化学键进一步断裂，产生质量数较低的碎片称为碎片离子。

#### 3. 同位素离子峰

#### 4. 重排离子峰

有些碎片离子不是仅仅通过键的简单断裂，有时还会通过分子内某些原子或基团的重新排裂或转移而形成离子这种碎片离子称为重排离子。

### 课程思政教学设计

提出孔子“学如不及，犹恐失之”以及国学大师王国维做学问三境界的观点，告诫自己不能自满，时时刻刻感到自己的不足，不断增自己的知识储备。